معالجة المخلفات الخطرة
والتخلص منها



مهندس استشارى

محمد أحمد السيد خليل

دار الكتب العلمية
للنشر والتوزيع
القاهرة

دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع
٥٠ شارع الشيخ ريحان - عابدين - القاهرة
☎ ٢٧٩٥٤٢٢٩
www.sbh-egypt.com
e-mail : sbh@link.net
Scientific Book House

في شئـــون البيئـة

معالجـة المخلفـات الخطـرة والتخلـص منـها

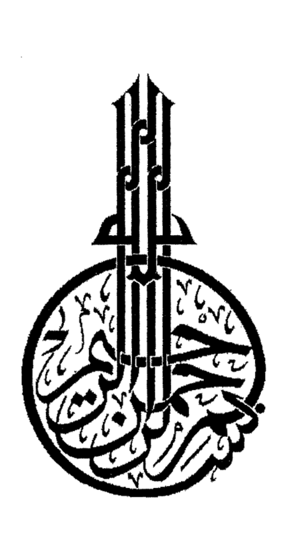
مهندس

محمد أحمد السيد خليل

إستشاري في الهندسة الكيميائية

الكتـــــــاب : **معالجة المخلفات الخطرة والتخلص منها**
المؤلــــــف : **م / محمد احمد السيد خليل**
الناشــــــر : دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع – القاهرة
المـقـــاس : ١٧ X ٢٤
عدد الصفحات : ٤٤٨
الطبعــة الاولي : ٢٠١١
رقــم الإيــداع : ٢٠١٠/٩٠٥٦
ردمــــــك : ٩٧٨ ٩٧٧ ٢٨٧ ٩٥٤ ٥
المــــونتـــاج الفنــــى : محمد حسنى

دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع
٥٠ شارع الشيخ ريحان – عابدين – القاهرة
☎ ٢٧٩٤٨٦١٩- ٢٧٩٥٤٢٢٩
فاكس: ٢٧٩٢٨٩٨٠
لمزيد من المعلومات يرجي زيارة موقعنا على الإنترنت
www.sbhegypt.org
e-mail : sbh@link.net


بسم الله الرحمن الرحيم

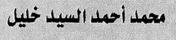
إهداء

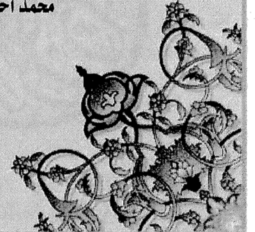
أهدي هذا الإصدار إلي زوجتي ورفيقة عمري

علي اسهاماتها المستمرة في المراجعة والتنسيق لكل مؤلفاتي حتي ظهرت بالصورة اللائقة،،،

المؤلف

استشاري مهندس





المقدمة

المخلفات الخطرة تشمل العديد من المواد نتيجة الأنشطة الصناعية والمعملية والتي تتمثل خطورتها في كونها إما أنها قابلة للاشتعال أو مسرطنة أو سامة أو قابلة للانفجار أو ذات نشاط إشعاعي أو عدوانية لكونها عالية الحموضة أو القلوية أو ناقلة للعدوى. .. إلخ مثل تلك المخلفات تشكل تهديدًا لصحة الإنسان وللبيئة. ولقد كان هذا الدافع لاعداد هذا المرجع لتناول الطرق الطبيعية والكيميائية والحرارية والبيولوجية لمعالجة تلك المخلفات وكذلك طرق التخلص النهائي منها. وقد تم إعداد هذا المرجع في سبعة أبواب متضمنة ٤٣ فصلاً . حيث شمل الباب الأول تعريف بالمخلفات الخطرة وتأثيراتها الصحية والباب الثاني تناول مخلفات خطرة خاصة والثالث تطرق إلي عمليات الإستعادة للمخلفات الخطرة أما الباب الرابع فقد خصص للمعالجة الطبيعية والكيميائية والباب الخامس تناول العمليات الحرارية أما كلا من الباب السادس والباب السابع فقد خصصا لعمليات الردم الأرضي لاحتواء والتخلص من المخلفات الخطره وكذلك تقنيات الاصلاح.

ويستفاد بهذا المرجع في حل المشكلات المختلفة المتعلقة بالمخلفات الخطرة كل طبقاً لنوعيتها والطريقة المناسبة للمعالجة والتخلص الآمن. وذلك للعاملين في مجال شئون البيئة والصناعة والمنشآت العلمية والبحثية والطبية والاشعاعية.

والله اسأل أن يتحقق ما نرجوه من الإفادة

المؤلف

مهندس إستشارى

محمد أحمد السيد خليل

1 الباب الأول

تعريف المخلفات الخطرة وتأثيراتها الصحية

الفصل الأول:

تعريف وتصنيف المخلفات الخطرة

الفصل الثاني:

التأثيرات الصحية للمخلفات الخطرة

الفصل الأول

تعريف وتصنيف المخلفات الخطرة

1

المخلفات الخطرة باختصار هي أى مخلفات أو مجموعة من المخلفات التي يمكن أن تشكل خطورة حاليا أو في المستقبل للإنسان، النبات أو الحيوان، ولذلك فهي التي لا يمكن تداولها أو التخلص منها بدون احتياطات خاصة. رغم أن هذا التعريف يفيد من وجهة النظر الأكاديمية إلا أنه غير مطبق من الناحية العملية. التعريف المدقق تم نشره بواسطة وكالة حماية البيئة الأمريكية (EPA). حيث في هذا التعريف يوجد طريقين لتعريف المادة الخطرة، وهما (١) وجودها في كشوف المخلفات الخطرة التي أصدرتها وكالة حماية البيئة الأمريكية والتى قامت بتحديثها أو (٢) أو أن المخلفات تكون قابلة للاشتعال، أو عدوانية (Corrosive) أو ذات تفاعلية (Reactive) أو سامة.

دلالات نظام وكالة حماية البيئة للمخلفات الخطرة:

كشوف المخلفات الخطرة تشمل المذيبات المهلجنة (Halogenated) أو غير المهلجنة، حمامات الطلاء الكهربي، حمأة معالجة مياه الصرف من مختلف عمليات الإنتاج، ومنتجات عمليات التقطير المختلفة الثقيلة والخفيفة والجانبية، القار.

بعض المنتجات الكيماوية التجارية تعتبر من المخلفات الخطرة عند التخلص منها. وهذه تشمل المخلفات شديدة الخطروة مثل حامض الأرزينيك (Arsenic Acid)/ مركبات السيانيد، والعديد من المبيدات الحشرية، وكذلك المخلفات السامة مثل (البنزين ، الفينول، التولوين، .Creosote).

لقد تم تقسيم المخلفات الخطرة بواسطة وكالة حماية البيئة (EPA) إلي خمسة أقسام:

١. أنواع معينة من المخلفات من مصادر غير معينة، مثال ، المذيبات المهلجنة، المذيبات غير المهلجنة، حمأة الترسيب الكهربي، محاليل السيانيد من حمامات الترسيب الكهربي. هذه المخلفات أعطي لها رقم يبدأ بحرف (F) ضمن المخلفات الخطرة لوكالة حماية البيئة.

٢. أنواع معينة من المخلفات من مصادر معينة، مثال مخلفات الفرن من إنتاج مواد التلوين من أكسيد الكروم الأخضر وطين تنقية الماء المالح من عملية خلية الزئبق في إنتاج الكلور حيث لا تستخدم التنقية المسبقة للماء المالح مستقلاً. تلك المخلفات

أعطي لها رقم الذى الذى يبدأ بالحرف (K) في المخلفات الخطرة لوكالة حماية البيئة.

٣. مواد معينة توصف بأنها مخلفات شديدة الخطورة التي يتم التخلص منها مثل أكسيد الزرنيخ، سيانيد البوتاسيوم الفضة، التوكسافين. تلك المخلفات أعطي لها رقم يبدأ بحرف (P).

٤. مواد معينة تعرف بأنها مخلفات خطرة التى يتم التخلص منها ضمن المنتجات الكيماوية التجارية، مخلفات الأوعية، ومخلفات الطرطشة، وهذه تشمل رابع كلوريد الكربون، د.د.ت.، أكزايلين (Xylene)، وتلك المخلفات يعطي لها رقم يبدأ بالحرف (U).

٥. مخلفات مميزة، والتى هي مخلفات لم يتم تعريفها والتى تظهر خواص مثل القابلية للاشتعال، العدوانية، التفاعلية، السمية.

المخلفات التي تظهر في واحد من الكشوف الموصفة من واحد إلي أربعة تسمي المخلفات المدرجة (Listed) تلك المخلفات المعلن أنها خطره بسبب خواص عامة والتى في القسم الخامس تسمي المخلفات المميزة.

المخلفات المميزة: (Characteristic Wastes)

القابلية للاشتعال: (Ignitability)

يقال أن المخلفات الصلبة لا تظهر صفات القابلية للاشتعال إذا كانت عينة ممثلة للواقع من المخلفات لها الصفات الآتية:

١. كونها سائل وليست محلول مائي محتويا علي ما لا يقل عن ٢٤% بالحجم من الكحول وله نقطة وميض (Flash Point) أقل من ٦٠°م ، حيث نقطة الوميض هي درجة اشتعال البخار المنطلق.

٢. ليست سائل وقادرة تحت ظروف درجة حرارة وضغط قياسي أن تسبب الاشتعال خلال الإحتراق، إمتصاص الرطوبة، أو التغير الكيماوي الفورى، وعند الاشتعال تحترق بشدة وباستمرار مسببة خطورة.

٣. غاز مضغوط قابل للاشتعال.

٤. مؤكسد.

المخلفات الصلبة التى تظهر خواص القابلية للاشتعال أعطي لها رقم مواد خطره (DOOI) ضمن أرقام المخلفات الخطرة لوكالة حماية البيئة (EPA).

العدوانية: (Corrosivity)

المادة الصلبة يكون لها خاصية العدوانية إذا كانت العينة الممثلة للواقع لهـا أحـد الخواص الآتية:

١. كونها مائية (Aqueous) ولها رقم هيدروجيني (pH) يساوى ٢ أو أكبر من أو يساوى ١٢,٥.

٢. كونها سائل الذى يحدث تآكل للصلب بمعدل أكبر من ٦,٣٥ ملليمتر فـي العام عند درجة حرارة اختبار ٥٥ْم.

المخلفات الخطرة التي تتصف بالعدوانية أعطي لها رقم (DOO2) ضمن المخلفـات الخطرة لـ (EPA).

التفاعلية: (Reactivity)

المخلفات الصلبة يكون لها خواص التفاعلية، إذا كانت عينة ممثلـة للواقـع مـن المخلفات التي لها الخواص الآتية:

١. ذات طبيعة غير مستقرة ويحدث لها تغير شديد بدون انفجار.

٢. تتفاعل بشدة مع الماء.

٣. تكون خليط متفجر مع الماء.

٤. عند الخلط مع الماء، تولد غازات سامة، أبخرة، أو دخان، بكميـة كافيـة لإحداث خطورة علي الصحة العامة وعلي البيئة.

٥. كونها مادة سيانيد، أو مخلفات حاملة للكبريتيد (Sulphide Bearing) والتـى عند التعرض لمستويات رقم هيدروجيني (pH) ما بين ٢، ١٢,٥ يمكنها أن تنتج غازات سامة، أبخرة، أو أدخنة بكمية كافية لإحـداث خطـر علـي الصحة العامة والبيئة.

٦. كونها قادرة علي أحداث تفاعل انفجار عند التعرض إلي مصدر إثارة قوي أو عند التسخين تحت الحجز (Under Confinement).

٧. قادرة علي الانفجار أو التفاعل عند درجة الحرارة والضغط القياسي.

٨. تعرف بالمادة المتفجرة طبقاً لتعريف تنظيمات النقل.

المخلفات الصلبة التي تظهر خواص التفاعلية يعطي لها رقم مخلفات خطرة رقـم (DOO_3).

السمية: (Toxicity)

المخلفات الصلبة تظهر خواص السمية، طبقاً لطرق الاختبار القياسية، وإذا كـان مستخلص عينة ممثلة للواقع من المخلفات يحتوي علي أي من الملوثات الموضـحة فـي الجدول الآتي (١/١) بتركيز مساوي أو يزيد عن القيم الموضحة في الجدول.

جدول (١/١) : خواص المكونات السامة ومستوياتها

الرقم (EPA)	المكون	المستوى ملجرام/ لتر
Doo4	Arsenic الزرنيخ	5.00
Doo5	Barium الباريوم	100.0
Do18	(Benzene- C_6H_6) البنزين	0.5
Doo6	Cadmium الكادميوم	1.00
Do19	رابع كلوريد الكربون (CCL_4)	0.5
Do20	Chlordane الكلوردين	0.03
Do21	الكلوروبنزين	100.00
Do22	الكلوروفورم	6.00
Do23	O-Cresol	200
Do24	M-Cresol	200
Do25	P-Cresol	200
Do26	Cresol	200
Do27	1.4-Dichloro benzene	7.5
Do28	1.2-Dichloro ethane	0.5
Do29	1.1 -Dichloro ethylene	0.7
Do30	2.4-Dinitrotolunene	0.13
Do12	Endrin أندرين	0.02
Do31	Hepta Chlor, (Epoxide) هيتاكلور	0.008
Do32	هكزا كلورو بنزين	0.13
Do33	Hexa chloro-1.3-Butadiene	0.5
Do34	Hexa chloroethane	3.00
Doo8	رصاص	5.00
Do13	Lindane لندين	0.4
Doo9	زئبق	0.2
Do14	ميتوكسي كلور	10.00
Do35	Methyl Ethyl Ketone	200

Do36	نيتروبنزين	2.00
Do37	Penta Chlorophenol	100.00
Do38	Pyridine	5.00
Do10	سيلينيوم	1.00
Do11	فضة	5.00
Do39	Tetrachloro Ethylene	0.7
Do15	Toxa phene	0.5
Do40	Trichloro ethylene	0.5
Do41	2,4,5- Trichloro phenol	400
Do42	2,4,6- Trichloro phenol	2.00
Do17	2,4,5-TP (Silvex)	1.00
Do43	Vinyl Chloride	2.00

عملية تعيين المخلفات الخطرة:

تعيين ما إذا كانت المادة من المخلفات الخطرة فإن الجدول (١/٢) يوفر الأسئلة التى يجب حلها لتعيين حالة المادة، البنود التالية تلخص متطلبات الإجابة عن الأسئلة الواردة في الجدول.

جدول (١/٢): الأسئلة لتعيين ما إذا كانت المادة خطرة.

١. هل المادة من المخلفات الصلبة ؟

٢. هل المادة الصلبة لم يتم تعريفها في التنظيم؟

الفصـــل الثاني

التأثيرات الصحية للمخلفات الخطره

Health Effects of Hazardous Wastes

2

١. مقدمة:

تقييم الأخطار الصحية من مواقع المخلفات الخطره يتطلب عمل نوعين من التقييم وهما تقييم التعرض وتقييم السمية، تقييم التعرض يعرف بواسطة (EPA) أنـــه تعيـــين أو تقدير (نوعي أو كمي) لمقدار، تردد (Frequency) ، فترة الاستمرار (Duration) ، وطريق التعرض. يستخدم هذا التقييم لتوفير معلومات عن كمية الكيماويات المعينة التى يتعرض لها الاشخاص القريبين من المخلفات الخطره، ومدة التعرض، وكيفية التعرض عادة، وما إذا كان هذا التعرض خلال الابتلاع ، الاستنشاق، أو الالتصاق بالجلد، الجزء الثاني مـــن تقييم الخطر هو تقييم السمية، وهو تعيين الجرعة (كمية التعرض بالنسبة لوزن الفرد) لكل مادة كيماوية التى سوف تسبب نوع معين من التأثير الضار. علي الرغم من الأداء العادى نحو الاشارة إلى الكيماويات السامة مقابل غير السامة، فإن المنطق الأساسي لعلم السموم (Toxicology) هو أن كل الكيماويات تكون سامة عند جرعة معينة. هـــذا يـــشمل حتـــي الكيماويات التى نحتاجها للحياة – الماء والأكسجين. لذلك، فإن تقييم السمية يصمم للإجابة علي السؤال "كيفية السمية". تقييم السمية معقد نظراً لكونه يتضمن عدد كبير من مختلف أنواع التأثيرات الضارة وكذلك بسبب تاثير زمن التعرض علي السمية. لذلك، فإن جرعة المادة الكيماوية قد تسبب نوع من التأثير عند إعطائه كدواء (Administered) الكـــل مـــرة واحدة بينما أن إجمالي الكمية عند إعطائها بجرعات صغيرة خلال العام قد تسبب تـــأثير مختلف وقد لا تسبب أى تأثير، في الماضي، عندما كان الاهتمام العام هو حول التأثيرات الفورية، مثل تلك التي تحدث مع السموم مثل السيانيد، فإن اختبارات تأثيرات الجرعـــات الفردية، المعروف باختبارات السمية الحادة ، كانت تعتبر كافيه.

قريباً، حدث تطوير نحو تأثيرات الجرعات المنخفـــضة لفتـــرة زمنيـــة طويلـــة، والمعروف بالسمية المزمنة (Chronictoxicity) . نوع معين من التأثير المزمن، السرطان، الذى استحوز علي الاهتمام. نتيجة لزيادة الاهتمام نحو تطوير تقنيـــات تقيـــيم خطـــورة السرطان، وفي الواقع، فإن تقييم سمية السرطان تتم بطريقة مختلفة عن باقي الأمـــراض المزمنة مثل تلف الجهاز المناعي والعصبي، وكل من تلك الأنواع المختلفة مـــن التقيـــيم سيتم وصفها بالتفصيل.

١. تقييم التعرض:

توجد بعض الأمور التي يجب أن تراعي عند استخدام هذا التعريف،ماذا يعني بالتعرض؟ هل كمية الكيماويات التي تلتصق بالفرد؟ الكمية التى امتصها الجسم؟ أو الكمية التي تصل إلي مكان السمية؟ حالياً، الكمية التي تلتصق بالفرد هي المعيار المستخدم غالباً. ولكن، في بعض الحالات ، كما في حالة التعامل مع تلوث التربة فإن الامتصاص خلال الجلد يمكن أن يؤخذ كذلك في الاعتبار.

الموضوع الثاني هو من الذى سيتم قياس تعرضه. كل فرد يمارس أنواع مختلفة من النشاط كل يوم حيث لا يوجد اثنين لهم نفس التعرض، من الواضح أن تعيين التعرض لكل شخص غير عملي، لذلك فإن ما تم إقراره بواسطة (EPA) لمواقع المخلفات الخطره هو لتعيين التعرض لأقصي تعرض معقول للفرد، هذه الفرضية بنيت علي أساس أن الغرض من تقييم الخطر هو لحماية الصحة وليس لتعيين ما هو الخطر لأي شخص أو مجموعة أشخاص.

علي هذا الأساس أمكن تقدير التعرض. هذا التقدير له عنصرين وهما تقدير تركيز المادة الكيماوية في البيئة والمتاحة للتعرض وتقدير سلوك ذلك الفرد. كلاهما لازم لحدوث التعرض. فمثلاً، قد تظهر الأبحاث عند موقع المخلفات الخطره أن المياه الجوفية تحتوى ما مقدارهX جزء في المليون من مادة كيماوية. ولكن ، في حالة عدم وجود فرد يستخدم هذا الماء أو يحتمل أن يستخدمه مستقبلاً عندئذ فإنه لا يوجد تعرض.

كيف يمكن تعيين التركيزات البيئية؟ في بعض الحالات ، يمكن قياسها مباشرة، فمثلاً، مستوي الكيماويات في بئر المياه المنزلي أو في التربة في موقع المخلفات الخطره يمكن تعيينه بالتحليل المباشر. من الطبيعي أن هذا يوفر مقياس فورى للتركيز ولا يوفر معلومات عن حالة المستوي في الماضي، أو ما يمكن أن يكون في المستقبل. لعمل علاقة هذا المستوي لتعرض الناس، فإنه يفترض عموماً أن التركيز المقاس عند الموقع يماثل ذلك الذى يتعرض له الناس.

الطريقة الثانية هي بتعيين التركيز البيئي بطريقة غير مباشرة باستخدام الانتقال البيئي والنماذج القدرية، في هذا النظام، تستخدم النماذج للتركيزات المنبعثة من المصدر لتقدير ما إذا كان التركيز المقابل أو سيكون عند مسافة وتجاه ما من المصدر وفي نفس الوقت في الماضي أو المستقبل.

مثال لهذه التقنية هو باستخدام نماذج انتشار وتشتت الهواء لتقدير تركيزات الهواء عند مسافات مختلفة من المصدر مثل المحرقة (Incinerator). طريقة تقييم التعرض التي توحد وتدمج التركيز البيئي والسلوك هو باستخدام المؤشرات البيولوجية للتعرض

المثال الجيد للمؤشر البيولوجي هو مستوي (Biomakers Or Biological Indicators) رصاص الدم (Blood Lead Level).

وآخر هو تركيز المواد العضوية المستديم في الدهون.

بيان بالمؤشرات البيولوجية العادية:

جدول (١/ ٢) المؤشرات البيولوجية للتعرض:

- مستويات رصاص الدم
- مستويات الكلور العضوي في الدهن (Organo Chlorine In fat)
- مستوي الفينول في البول.
- مستويات الزئبق في الشعر.
- مستويات أنزيم الشعر مثل (Chlorine strearate)
- نواتج إضافة DNA (DNA Adducts)
- نواتج إضافة البروتين

طبقاً لاستمرارية الكيماويات ذات الموضوع، فإن قياسات تحمل مثل هذا الجسم قد توفر معلومات تعرض بالنسبة لفترات التعرض المختلفة من الوقت. فمثلاً، نظراً لأن الرصاص يتخلص منه الجسم خلال عدة شهور، فإن مستويات الرصاص في الدم توفر فقط بيان عن التعرض الحديث. علي الجانب الآخر فإن بعض المواد العضوية قد تصر علي الاستمرار في الدهن لعدة عقود ولذا توفر معلومات عن التعرض لمدة طويلة. ولكن المستوي عند وقت معين لا يوفر معلومات حول ما إذا كان هذا التركيز نتيجة عن التعرض القريب العالي، أو التعرض المنخفض لمدة طويلة، أو التعرض من آن لأخر للمستوي المتوسط، وهكذا. نظرا لأن المؤشر البيولوجي (Biomakers) لا يمكنه وصف التعرض الماضي أو التنبؤ بالتعرض المستقبلي، فإنه يكون محدوداً للاستخدام الحالى. هناك جهود مستمرة نحو تطوير مؤشرات حديثة للمستقبل. بيان بعوامل التعرض العادية في الجدول (١ /٢).

المعلومات حول التركيز البيئي الذى يلتصق به الشخص أو المجموع وفر صفة السلوك يمكن تجميعهم لتقدير التعرض. المعادلات الصحيحة الموصي باستخدامها لحساب أنواع التعرض المختلفة (مثال) ابتلاع مواد التربة (Soil Ingestion) .

الجدول (٢ / ٢) فرضيات التعرض القياسي السكني للبالغين

المعيار	القيمة
وزن الجسم	٧٠ كيلوجرام
متوسط العمر (Lifetime)	٢٠ عام
معدل التعرض	٣٠ يوم/العام
شرب الماء	٢ لتر/اليوم
حجم الاستنشاق	٢٠ متر مكعب/ اليوم
ابتلاع مواد التربة	١٠٠ مليجرام/اليوم

$$AD = \frac{CS \times CF \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

حيث:

AD = الجرعة الممتصة

CS = التركيز في التربة

CF = معامل التحويل

SA = مساحة سطح الجلد المعرض

AF = معامل التصاق مادة التربة مع الجلد

ABS = معامل الامتصاص

EF = معدل التعرض

ED = مدة التعرض

BW = وزن الجسم

AT = متوسط الوقت

معادلة لحساب التعرض خلال التصاق التربة:

يلاحظ أن عدداً من المعايير بخلاف تلك التي في الجدول (٢/٢) يلزم توفيرها لمثل هذه الحسابات (مثال، معامل امتصاص التربة) . بيان الامتصاص البشرى للتربة ليس متاحاً بالنسبة لمعظم الكمياويات، لذلك فإنه يتم عمل فرضيات عامة، مثل ٥٠% امتصاص. تلك المعادلات تم ادخالها في برامج الكومبيوتر بما يمكن المستخدم من

توصيف كلا من التركيزات البيئية والسلوكيات. البرامج عندئذ تحسب قيم التعرض للمستخدم المبنية علي تلك البيانات. عموماً نتائج الحسابات تكون متوسط الجرعات اليومية أو متوسط الجرعات اليومية للفترة العمرية. القيمة الأخيرة تستخدم في تقييم أخطار السرطان ونشر الجرعة المحسوبة خلال كل الفترة العمرية للفرد. فمثلاً، إذا كان التعرض يفترض استمراره ٣٠ سنة و الفترة العمرية يفترض ٧٠ سنة، فإن متوسط الجرعات اليومية يتم ضربة في ٣ ÷ ٧ لتعيين المتوسط اليومي للجرعة خلال الفترة العمرية.

تقدير السمية :(Toxicity Assessment)

كما تم توضيحه في المقدمه، فإن السمية المزمنه (Chronic) هي ذات العلاقة الوطيدة في مواقع المخلفات الخطره، لذلك فإنه سوف يتم التركيز علي هذا النوع من التأثير. السمية الحادة سوف لا يتم عنونتها. حيث يوجد العديد من التأثيرات المزمنة الممكنة فإن الطريقة العادية هي تقسيمهم إلي قسمين وهما ذات التأثيرات المسرطنه وغير المسرطنه. هذا التنوع الثنائي (Dichotomy) تم عمله منذ حوالى ٢٠ عام بناءً علي فكرة أن السرطان هو تأثير بدون بداية (Non Threshold Effect) ، بينما باقي التأثيرات المزمنة لها بداية، إذا كانت المادة الكيماوية ليس لها بداية فإن أى كمية من هذه المادة يمكن أن تسبب تاثير، وإذا كانت المادة لها بداية، عندئذ فإنه يوجد مستوي الذى دونه سوف لا يسبب تأثير. الفكرة أن السرطان هو ظاهرة ليس لها بداية بنيت علي دراسات الاشعاع، التي اقترحت أنه حتي أصغر كمية من الاشعاع يمكن أن تسبب السرطان.

هذا التقسيم الثنائي ما زال قائماً حتي الآن، ذلك رغم وجود شواهد التي تبين أن (١) ليس كل المسرطنات تعمل بنفس طريقة الأداء ولذلك فإن البعض علي الأقل يحتمل أن يكون له بداية و (٢) بعض غير المسرطنات لا تبدي أن لها بداية . في الواقع، النوع الأول من الشواهد هو الاساس لبعض التوصيات للتغيرات في تقدير أخطار السرطان التي تم الموافقة عليها أخيراً، ولكن فإنه عملية تقدير معالجة السمية الآتية سوف تتبع العمليات المقبولة بواسطة وكالة حماية البيئة (EPA).

وهذه تشمل تمييز البداية / غير البداية.

غالباً كل تقديرات السمية المزمنة مبنية علي دراسات معملية طويلة علي الحيوانات أساساً الفئران، تلك التجارب توفر الفرصة لاختبار كل مادة كيماوية وبطريقة محكمه. لعمل هذه الدراسات، فإنه يتم تقسيم الحيوانات إلي عدد من مجموعات الجرعة ومجموعة التحكم (الجرعة صفر)، وكل مجموعة تعطي مجموعة جرعة علي أساس يومي لفترة زمنية. بمقارنه النتائج في مختلف مجموعات الجرعة، فإنه يمكن تعيين العلاقة السببية (Causality) بين المادة الكيماوية والتأثير.

تستخدم كذلك الدراسات الوبائية (Epidemiological) لتقدير السمية ولكن أساساً بطريقة نوعية لتأكيد أن العلاقة الموجودة في الحيوان بين المادة الكيماوية والتأثير تحدث كذلك في الإنسان، ولكن رغم صعوبة عمل نوعية متزاملة، حيث كل إنسان يكون معرضاً لكثير من الكيماويات خلال كل يوم . في الواقع العلاقة التي تم إقرارها تم بنائها علي أساس دراسات مهنية حيث العمال يكونوا معرضين لتركيزات عاليه معلومة علي أساس منتظم مع اعتبار هذه المحددات فإنه ليس من المدهش أن دراسات علم الأوبئة نادراً تقترح علاقه بين التعرض البيئي والتأثيرات الضارة وغالباً لا توفر تقدير كمي جيد للجرعات المطلوبة لاحداث تأثيرات ضارة معينة.

تقييم التأثيرات الصحية غير المسرطنة:

Assessing Non Carcinogenic Health Effects:

كما تم الإشارة إليه سابقا، فإن دراسات رد فعل ونتيجة الجرعة لمدة طويلة تكون مطبقة علي الحيوانات، عموماً للعديد من مختلف الأجناس لتقييم الكيماويات غير المسرطنة. نتائج تلك الدراسات يتم توقيعها ولأغراض تقييم السمية فإنه يتم اختيار نقطة واحدة علي هذا المنحني. هذه القيمة الواحدة هي غالباً أعلا جرعة والتي عندها يتم ملاحظة أى تأثيرات ضاره. وهذا ما يعرف بعدم ملاحظة مستوي تأثير ضار (No Observed Adverse Effect Level (NOAEL). عند ملاحظة تأثيراته عند كل الجرعات التجريبية، عندئذ يكون من الضروري استخدام قيمة مختلفة، أدني مستوي تاثير لوحظ (The lowest Observed Effect Level)- (LOEL) ، أو أدني مستوي تأثير ضار تم ملاحظته (The lowest Observed Effect Level)- (LOAEL) .

لأغراض تقييم السمية، فإن أنواع الحيوان الأكثر حساسية لتأثيرات المادة الكيماوية يتم اختيارها كبديل للإنسان (Human Sarrogate). لذلك، فإن أدني (NOAEL)أو (LOAEL)وجدت في دراسات الحيوان يتم استخدامها لتقدير سمية المركب بالنسبة للإنسان.

ولكن فإن كلا من (NOAEL'S) أو (LOAEL'S) توفر معلومات حول الجرعة الكيماوية فقط والتى تسبب تأثيرًا معينًا في الحيوان الذي تم دراسته، بينما الغرض الرئيسي من الدراسة هو لتقدير السمية للإنسان. كيف أن النتائج من الحيوان يتم استنتاجها للإنسان؟ حالياً، الطريقة القياسية هي بقسمه (NOAEL)أو (LOAEL) علي الكميات الآمنة أو العوامل غير المؤكدة لتعيين مستوي آمن للإنسان. هذا المستوي ليس انسانيًا (NOAEL)أو (LOAEL) فهم والمستوي المقصودية توفير مجال كبير لتامين الإنسان. لذلك، فإن التعرضات التي أعلا من المستوي الآمن مباشرة لا يتوقع أن تنتج سمية، ولكن، التعرضات الكبيرة تكون لازمة لإحداث التأثيرات السامة.

عوامل الأمان أو الشك المستخدمة موضحة في الجدول (٣/٢) . كما يلاحظ تلك العوامل تراعي الفرق في الحساسية بين تلك الحيوانات والإنسان، أكبر مقدار وراثي (Greater Genetic) ، الإختلافات الأخرى للسكان مقارنة بالسلالات الطبيعية للحيوان، فترة إجراء التجربة، نوع التجربة، وما إذا كان تم استخدام (NOAEL)أو (LOAEL) باستخدام كل تلك العوامل يمكن أن ينتج عنه مستوي آمن، الذى هو أقل مئات أو آلاف أو عشرات الآلاف أضعاف عن مستوي التأثير في الحيوانات التي تم دراستها.

جدول (٢/٣) معاملات القياسية للأمان / وعدم التحقق (الشك)

منطقي (Rational)	معامل
• الاستنتاج الاستقرائي الحيوان إلي الإنسان بالنسبة للفرق في الحساسية	إقسم علي ١٠
• الاستنتاج الاستقرائي الحيوان إلي الإنسان بالنسبة لزيادة المتغيرة (Variability) للإنسان	اقسم علي ١٠
• الاستنتاج الاستقرائي للفترة العمرية لمدة طويلة للدراسات أقل من الفترة العمرية	اقسم علي ١٠
• الاستنتاج الاستقرائي (LOAEL) إلي (NOAEL) للاستخدام عند اتاحة (LOAEL) فقط	اقسم علي ١٠
• دراسة النوعية لتفسير النقص في البيانات المتاحة	اقسم علي حتي ١٠

هذا المستوي الآمن أعطي له العديد من الأسماء في الأصل فقد عرف بأنه الأخذ أو الامتصاص (Intake) اليومي المقبول ويرمز له بالرمز (Acceptable Daily Intake-ADI)، ولكن هناك العديد من الأسماء الأخرى المستخدمة متضمنة الأخذ اليومي الذى يمكن تحمله (TDI)(Tolerable)، أدني مستوي للخطر (MRL-Minimum Risk Level) والجرعة العيارية (RFD-Reference Dose)-ADI هي المقدار المستخدم بواسطة منظمة الصحة العالمية (WHO),(TDI) بواسطة الحكومة الكندية، MRI بواسطة وكالة الولايات المتحدة للمواد السامة والأمراض وتسجيلها، (RFD) بواسطة وكالة حماية البيئة (EPA)،رغم أن كل تلك الوكالات تستخدم نفس الطريقة لإنتاج تلك المستويات الآمنه، عادة توجد اختلافات بين المنظمات في القيم التى تم لختيارها. وهذه الاختلافات تكون عموماً بسبب الدراسات التى تم اختيارها كوحدات انتقائية لتعيين (NOAEL'S)أو (LOAEL'S) ، رغم أنهم كذلك قد يكونوا نتيجة سياسة فرضيات مختلفة.

في معظم الحالات، يكون (RFD) هو المستوي الآمن المستخدم في تقدير الأخطار الصحية من الكيماويات غير المسرطنة عند مواقع المخلفات الخطره (RFD) يعرف

بواسطة (EPA) بأنه تقدير للتعرض اليومي للسكان (بما فيهم المجموعات الحساسة) الذين من المحتمل أن يكونوا بدون أى مخاطره ضارة خلال الفترة العمرية.

تقدير التأثيرات الصحية المسرطنة:

Assessing Carcinogenic Health Effects:

حيث أن أصغر جرعة من المادة المسرطنة (Carcingen) يعتبر أنها قادرة علي تسبب السرطان، فإنه ليس من الممكن وضع مستوي آمن لهذا النوع من الكيماويات كما نفعل بالنسبة للمركبات غير المسرطنة. الطريقة البديلة التي تم اختيارها هي بتعيين الأخطار السرطانية المرتبطة بكل جرعة من المادة الكيماوية، المعروف كذلك بقوة وفعالية (Potency) المادة المسرطنة. الطريقة المستخدمة لتقدير القوة والفعالية تم تطويرها إلي حد ما استجابة لقرار في سبعينات القرن الماضى لاعتبار أن حالة واحدة من السرطان لكل مليون معرضين لتكون هي أقصي جرعة مقبولة.

نظراً لأنه ليس عملياً دراسة الملايين الكثيرة من الفئران اللازمة لتعيين خطورة مستوي واحد علي مليون عند العلامة ذات العلاقة بالبيئة، فإن القرار كان باستخدام نظام تجريبي مصمم لتعظيم امكانية اكتشاف السرطان في حالة حدوثه. البروتوكول الذى تم اختياره كان تبني نظام اختبار تم تطويره الذى استخدم جرعات عاليه جداً من الكيماويات للتعيين النوعي ما إذا كانت الكيماويات يمكنها أن تسبب السرطان من عدمه، في هذا النظام يتم تعريض مجموعتين أو ثلاثة من كل جنس (٥٠ لكل مجموعة) خلال مدى الحياة (Lifetime) لأعلي جرعات يومية للمادة الكيماوية التى يمكن تحملها بدون سمية حادة للحيوان. وهذا ما يعرف بأقصي جرعة محتملة (MTD-Maximum Tolerated Dose). بالإضافة إلي النوع والسلالة (Species and Strains) للحيوانات المعرضة للسرطان فإنه عادة يتم اختيارهم كحيوانات تجارب. هذا البروتوكول يتوقع أن ينتج حدوث سرطان خطير في اختبار الأعداد (Test Population) (مثال أكثر من ٣٠%) إذا كانت كيماويات الاختبار مسرطنة.

إذا كانت نتائج الدراسة أظهرت أن تلك الجرعات العالية تسبب السرطان، عندئذ توجد مشكلة نحو كيف أن تلك النتائج التجريبية يمكن تطبيقها علي الإنسان. هذا يتطلب قرارات كيف سوف يتم استنتاج الجرعات التجريبية العالية إلي أسفل نحو الجرعات المنخفضة نسبياً ذات شأن بيئي وكيف يتم أفضل استدلال للتأثيرات علي الإنسان من تلك التى لوحظت في حيوانات التجارب. نظراً لأن عملية تكوين السرطان ليست مفهومة بدرجة كافية، فإنه لم يكن من الممكن استخدام المعلومات البيولوجية في تطوير استنتاج طريقة الجرعة من العاليه إلي المنخفضة. البديل، الطريقة التي استخدمها (EPA) هي

ببساطة بناء رياضي حيث واحد من البناءات المحتملة. هذا البناء يعرف النموذج الخطي متعدد المراحل Linearized Multistage Model (LMS) فقد تم اختياره لتقدير مقدار الفعالية (Potency Value) الذى يوفر أكبر مجال للأمان بالنسبة للمجازفة المقبولة لسرطان إضافي واحد في مليون من الأفراد المعرضين. في الواقع، للزيادة الإضافية لمجال الأمان هنا، فإن حد الثقة العلوي ٩٥% من منحنى الاستقراء القياسي يستخدم لتعيين مقدار الفعالية.

الإستقراء القياسي (Extrapolation) للنتائج من الحيوانات إلي الإنسان هي كذلك ليس لها أساس علمي قوي. فقد اختارت (EPA) استخدام نسبة المساحة السطحية لحيوان الاختبار إلي تلك للإنسان كأساس للإستقراء، بينما بعض الوكالات الأخرى مثل (FDA) تعتقد أن نسبة أوزان الجسم هي الأكثر ملاءمة. عموماً نتائج طريقة (EPA) بالنسبة لفعالية السرطان كانت حوالى معامل عشرة أعلا من طريقة (FPA) ولذلك يمكن اعتبارها أنها تمثل تمهيد نحو مجال إضافي في الأمان.

تأثير النموذج المختار علي الجرعة التي حسبت لإنتاج خطر معين للسرطان لمادة كيماوية واحدة، دايوكسين (Dioxin) موضح في الجدول (٤/٢) التالي:

جدول (٢/٤) الفترة العمرية لجرعة الدايوكسين لتسبب سرطان إضافي في مليون من الأشخاص المعرضين

المنظمة	الجرعة بيكرجرام/ليكوجرام/اليوم
الوكالة الأمريكية لحماية البيئة (U.S.EPA)	٠,٠٠٠٦
كاليفورنيا	٠,٠٠٧
المركز الأمريكي لمقاومة المرض	٠,٠٣
إدارة الغذاء والدواء الأمريكية	٠,٠٦
ألمانيا الغربية	١,٠٠
ولاية نيويورك	٢,٠٠
نيزرلاند	٤,٠٠
الخدمة الصحية والاجتماعية بكندا	١٠,٠٠
	البيكو١/مليون مليون =١ $\times 10^{-12}$

كما هو ملاحظ في الجدول، فإن مجال الجرعة المرتبط بمستوي معين من الخطورة المقدر بواسطة مختلف الحكومات يمكن أن يختلف بمقادير كبيرة وتمثل (EPA) النهاية المنخفضة للمجال. وهذا يعكس مجالات الأمان المبنية علي الفرضيات حول الجرعة العالية إلي المنخفضة والاستقرار من الحيوان إلي الإنسان . كل مستويات تلك

الجرعات مبني علي نفس التجربة، حيث أن الاختلافات في الفاعليـــة المقـــدرة تعكـــس بوضوح سياسة وليست علم.

لقد نشرت (EPA) عوامل فاعلية السرطان التى أوصت بها لمختلف الكيماويات في قاعدة بيانات الكومبيوتر.

علم الأوبئة: (Epidemiology)

عادة المواطنون الذين يعيشون حول مواقع المخلفات الخطره مطلبهم هو أن يـــتم استخدام دراسات علم الأوبئة لتعيين ما إذا كانت هناك علاقة بين الموقع والآثار الصحية الضارة. في كثير من الحالات يشيروا إلي عدد من حالات السرطان أو العيوب الخلقيـــة في المواليد في عدد من أسرهم أو في الأسر المجاورة لتأكيد شكواهم. لسوء الحظ، أنـــه من النادر إمكانية عمل دراسات علم الأوبئة المفيدة علي مثل هذا التجمع السكني.

المشكلة هي أن عدد قليل نسبياً من الناس يمكن أن يوجد قريباً من موقـــع معـــين. بسبب التغير الإحصائي، يكون من الصعب اكتشاف زيادة في أي نوع من التأثير الصحي علي مثل هذا التعداد الصغير، هذا واقع خاصة للسرطان ، حيث خلفية معدل الحدوث هو ما بين واحد في ٤ وواحد في ٣. لذلك، فإن الزيادة الصغيرة ليس من المحتمل القـــدرة علي اكتشافها إلا في حالة أن يكون السرطان من النوع النادر جداً.

في الواقع ، مع هذا العدد القليل من السكان، فإن أى تأثير معقول من المحتمـــل أن يحدث بنسبة عاليه للسكان لإنتاج علاقة إحصائية هامة ومميزة. في هذه الحالة، فإنـــه لا تكون هناك حاجة لتحاليل متطورة لعلم الأوبئة.

رغم تلك المشاكل، يوجد العديد من دراسات علم الأوبئة التى نفذت عنـــد مواقـــع المخلفات الخطره حول بعض المدن. وهذه الدراسات نادراً ما كانت قادرة علـــي تـــوفير شواهد لأى علاقة بين حالات التعرض للكيماويات عند الموقـــع والتـــأثيرات الـــصحية الضارة. ولكن في حالات قليلة حيث تم اقتراح علاقة، كان التأثير دقيق، وورود المخاطر تم استبيانه بكثير من علماء الأوبئة.

تقييم مجموع التعرض والسمية:

Combining Exposure and Toxicity Assessments:

لمعرفة وتمييز الأخطار الصحية علي الإنسان، فإن تقديرات التعرض والسمية يتم جمعهم معاً. هذا الوصف يتم تنفيذه بتميز في حالات عدم التسرطن والتسرطن، في حالات عدم التسرطن التعرض المحسوب (الجرعة) لكل مادة كيماوية عنـــد موقـــع المخلفـــات الخطره تقارن بالمستوي الآمن، و (RFD) لتلك المادة الكيماوية، لتعيين مدى حدوث تهديد

لصحة الإنسان. يتم هذا عادة باستخدام المسمي مؤشر الخطورة (Hazard Index) الذى هي مجرد النسبة ما بين التعرض المقدر إلي المستوي الآمن. إذا كان مؤشر الخطورة أعلا من الواحد الصحيح، عندئذ فإن التأثيرات الصحية لتلك المادة الكيماوية تعتبر غير مقبولة.

في حالة المواد المسرطنة (Carcinogens) ، تستخدم طريقة مختلفة، التعرض المقدر (الجرعة) لكل مادة كيماوية عند موقع المخلفات الخطره يتم ضربها في معامل التفاعلية (Potency Factor) لتلك المادة الكيماوية لحساب عدد السرطانات الإضافية المتوقعة لألف او مليون من الأفراد المعرضين. للمواقع ذات التكلفة العالية (Super Fund) فإن سياسة (EPA) هو أن أخطار سرطان إضافية من واحد في عشرة آلاف إلي واحد في المليون تكون مقبولة.

يجب ملاحظة أنه بينما يوجد عادة ودائماً خليط من الكيماويات في الموقع، فإن تقييم السمية يتم تعيينه علي المادة الكيماوية علي أساس كيميائي. عموماً، فإن التفاعل بين الكيماويات يتم تجاهله في عملية التقييم. إذا تم أخذ هذه التفاعلات في الاعتبار، فإن السمية يتم افتراضها عادة لتكون إضافية تماماً. رغم أن هذا يمكن أن يكون مناسباً للمركبات التى تعمل بنفس آلية السمية، الإضافية قد لا تناسب حالات أخري.

الطرق السابقة لخطورة المسرطنات والغير مسرطنات هي تلك المستخدمة عادة لتعيين المستويات البيئية المقبولة، بما فيها تلك عند مواقع المخلفات الخطره.

الباب الثاني

2

مخلفات خطرة خاصة

الفصل الثالث:

الزيت العادم

الفصل الرابع:

الباي فينيل عديد الكلوره

الفصل الخامس:

إدارة المستوي المنخفض للمخلفات المشعه

الفصل الثالث

الزيت العـــــادم

Waste Oil

3

١. مقدمة :

الزيت العادم يعني به زيت التزليق الذى أتم دورة الاستخدام حيث يجب إما أن يتم التخلص منه أو معالجته لاعادة الاستخدام. مصطلح الزيت العادم يـشمل عـادم زيـوت تزليق المحركات، عادم الزيوت الصناعية المستخدمة في التزليق، التبريد، وفـي بعـض العمليات.

الأثر البيئي لتلك الزيوت المستخدمة هي أن الزيوت يمكن أن تتلوث أمـا خـلال الاستخدام أو من مصادر خارجية. التلوث يمكن أن ينتج من تغيرات طبيعية أو كيماويـة للمكونات أو بالخلط مع مخلفات خطره خلال النقل أو التخزين.

٢. خواص الزيت العادم:

زيوت المحركات والزيوت الصناعية تتكون من مواد عضوية أساسية وإضـافات. تلك المواد العضوية تشمل مئات أو آلاف من المكونات العضوية والتي يكون معظمها من المركبات (Poly Nulear Aromatics) . الإضافات التي تصل إلي ١٥% من حجم الزيت تحتوى مكونات غير عضوية مثل الكبريت، النيتروجين، آثار معدنيـة، لقـدثبت وجـود مركبات إضافية مثل المذيبات المكلوره في عينات من الزيت العادم. وجود تلك المركبات التي يشك في أنها مسرطنة ومسببة للطفر الوراثي (Mutagens) والتى تشمل المركبـات الأروماتية عديدة النويات، المواد العضوية المهلجنة، الآثار المعدنية الناتجة عـن بـري أجزاء المعدن، من بين تلك المعادن الزنك، الكروم، الألومنيوم ، الباريوم.

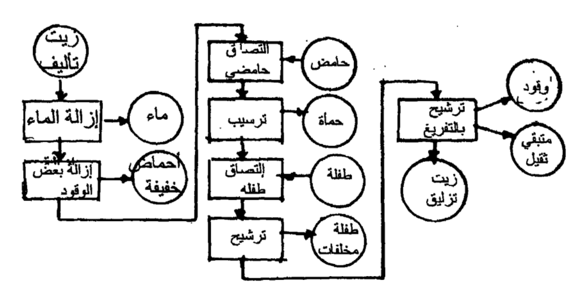
٣. عمليات التدوير والتخلص:

عملية تصنيع الزيت العادم لإنتاج الوقود تتم خلال مراحل معالجة مثل الترسيب ، الترشيح، التجفيف (إزالة المياه) لإنتاج منتج يمكن استخدامه كوقود للغلايات.

٤. كل عمليات التنقية تبدأ بخطوة التقطير لازالة المياه والمواد الخفيفة:

لقد استخدمت عملية التنقية بطريقة الحامض- الطفلة ولكن توقف استخدامها حالياً.

الخطوة الاولي هي خلط الزيت العادم مع حامض الكبريتيك لازالة معظم الملوثات الناتجة عن الإضافات. مع المواد غير العضوية مثل الآثار المعدنية تكون مركبات الكبريتات غير المذابة التي ترسب. يتم عندئذ المعالجة بالطفلة لإحداث التعادل وتحسين اللون والرائحة. مخطط لتلك العملية موضح في الشكل (٣/١).



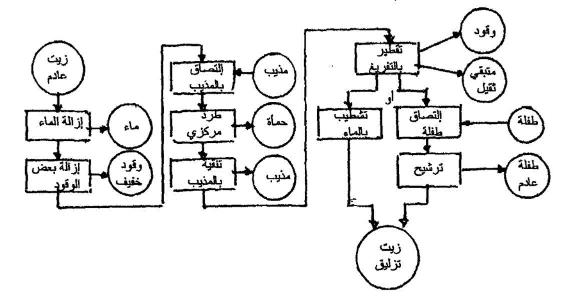
شكل (٣/١): عملية التنقية بالحامض– الطفلة

عملية المعالجة الأخرى تستخدم التقطير بالتفريغ مع معالجات مسبقة أخرى لانتاج زيت تزليق.

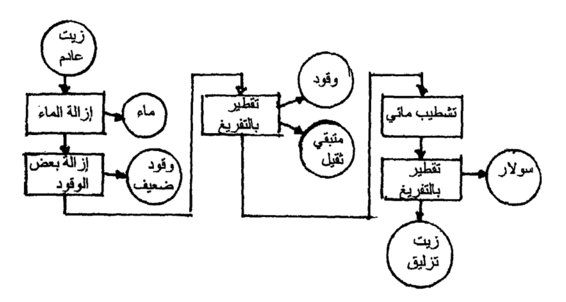
المعالجة المسبقة باستخدام مجموعة من المذيبات مثل (Methyl Ketone, Butyl Alcohol) لإذابة زيت التزليق وإزالة الملوثات المسئولة عن التراكمات البكتيرية في مراحل التقطير التالية.

التقطير بالتفريغ عند درجات حرارة وضغوط معينة يوفر الفصل لزيت التزليق من الوقود الأخف وكذلك المخلفات الثقيلة.

عند الحاجة، المزلق الذى تم تقطيره يتم تلميعه باستخدام إما الالتصاق بالطفلة (Clay Conlacting) أو باستخدام عامل وسيط (Hydro finishing) لإزالة الملوثات المتبقية وتحسين نوعية القبول للمنتج. مخطط لعمليات التنقية الإضافية موضح في الشكل (٣/٢)، (٣/٣).



شكل (٣/٢) :عملية التنقية التشطيب بالمعالج بالمذيب و التقطير



شكل (٣/٣): عملية التنقية بالتقطير و التشطيب المائي

الفصــل الرابع

مخلفات الباي فينيل عديد الكلورة

PCB Wastes

4

١. مقدمة:

مخلفات (Poly Chlorinated of Biphenyls) لها خواص مفيدة كثيرة. فهي مواد شديدة الثبات، وذات ضغط بخار منخفض، قابلية منخفضة للاشتعال، لها طاقة حرارية عاليــة، وتوصيل كهربي منخفض ، وعزل كهربي عالي. ولكن لسوء الحظ تلك الكيماويات يمكن أن تصل إلي جسم الإنسان من خلال الجلد، الرئة، والقناة الهضمية ، كما أنها تتراكم في الأنسجة الدهنية. ولقد ثبت أن (PCB's) يمكن أن تسبب تاثيرات ضارة نحو الإخـصاب، وسمية ، الورم الخبيث عند الإنسان. كما أن تلك المواد تميل إلي التراكم البيولوجي فــي السلسلة الغذائية. بسبب تلك التأثيرات الصحية والبيئية الخطره فإن الاستخدام والـتخلص من تلك المواد منظمة بشدة وحزم.

٢. الاستخدام التاريخي لـ (PCB's):

الشكل (٤/١) يبين البناء الجزيئ لجزئ الباي فينيل. اسـتبدال الكلـور يمكـن أن يحدث عند أي واحد أو أكثر من الأماكن العشرة المرقمة، نتيجة لذلك فإنــه يوجـد ٢٠٠ صنف من الكيماويات والتى تقع كلها تحت التصنيف العام الـ(PCS's).

(a)

(5') (6') (2) (3)

(3') (2') (6) (5)

(b)

شكل (١-٤): بناء جزئ الباي فينيل عديد الكلورة
(أ) جزئ الباي فينيل، (ب) تراي كلورو باي فينيل

قبل قيام وكالة حماية البيئة بتنفيذ التحكم في إنتاج واستخدام (PCS's) ، فـإن تلـك الكيماويات استخدمت في التطبيقات الموضحة في الجدول (١/ ٤).

جدول (٤/١) استخدام كيماويات (PCS's)

١- المحولات
٢- المكثفات
٣- الملدنات
٤- الموائع الهيدروليكية والمزلقات
٥- نسخة ورقية بدون كربون
٦- موائع الانتقال الحرارى
٧- إضافات بترولية

يسبب خواص العزل الكهربي الممتازة لتلك المواد فإن أكبر استخدام لها هو المعدة الكهربية، كما هو موضح في الجدول (٢/ ٤) فإن موائع العزل الكهربي لتلك المواد تـم تسويقها تحت أسماء تجارية مختلفة في دول مختلفة.

جدول (٤/٢) الأسماء التجارية لموائع العزل الكهربي المحتوية علي (PCB's)

Apirolio	إيطاليا
Aroclor	أمريكا — بريطانيا
Aroclor B	اليابان
Sorol	الاتحاد السوفيتي
Pyronol	كندا
Phenoclor	فرنسا

في عام ١٩٧١ قامت منظمة حماية البيئة بحظر تصنيع استخدام (PCB's) . وفي عام ١٩٧٨ كان هناك استثنائين (١) حيث يمكن استخدام (PCB's) في شكل مغلق كلية .

(٢) الاستخدام بما لا يسبب أى ضرر للصحة العامة أو للبيئة.

القواعد لتنظيم التحكم في المواد السامة وكل أشكال مجموع الكيماويات التي تحتوى جزئ (Biphenyl) مع واحد أو أكثر من استبدال ذرة الكلور، وهي تنطبق ليس فقط علي كيماويات PCB نفسها ولكن كل ما هو ملتصق بها مثل الأوعية، الأنابيب ، والمعدات الكهربية.

مجالات التركيز هي الأساس الهام نحو تعيين كيفية تداول المخلفات المحتوية علي (PCB's). توجد ثلاث تركيزات مقدرة علي الأساس الجاف.

١. أقل من ٥٠ جزء في المليون:

التخلص من المخلفات ذات المحتوي أقل من ٥٠ جزء في المليون ليس له قيود.

٢. من ٥٠ إلي ٥٠٠ جزء في المليون.

الملوثات عند هذا المستوي المتوسط، حيث توجد بدائل كثيرة للتخلص .

٣. أكبر من ٥٠٠ جزء في المليون.

الملوثات أكبر من ٥٠٠ جزء في المليون تتطلب الارتباط لمعظم متطلبات التخلص الآمن.

٣. طرق التخلص من (PCB's) المقبولة:

الجدول (٤/٣) به بيان طرق التخلص التي يمكن استخدامها لمختلف أنواع مواد (PCB's). وسيتم وصف كل طريقة من تلك الطرق.

جدول (٤/٣) الطرق المسموح بها للتخلص من (PCB's)

نوع مادة (PCB)	محرقة PCB	غلاية عالية الكفاءة PCB	الردم الارضي PCB	صرف المخلفات الصلبة والتخلص منها
السائل من PCB's أكبر من ٥٠٠ جزء في المليون من ٥٠-٥٠٠ جزء في المليون	✓ ✓	✓	✓	
غير سائل (تربة، أعشاب، ملوثة) أكبر من أو يساوي ٥٠جزء في المليون	✓		✓	
PCB المحولات أكبر من أو يساوي ٥٠٠جزء في المليون من ٥٠-٥٠٠ جزء في المليون	✓		✓	✓
PCB المكثفات ≤ ٥٠٠ جزء في المليون من ٥٠-٥٠٠ جزء في المليون	✓ ✓		✓	
المحركات الهيدروليكية المحتوي علي PCB ≤ ٥٠ جزء في المليون				✓
مواد PCB أخرى ≤ ٥٠٠ جزء في المليون من ٥٠-٥٠٠ جزء في المليون	✓		✓	✓
أوعية PCB ≤ ٥٠٠ جزء في المليون من ٥٠-٥٠٠ جزء في المليون	✓		✓	✓
كل باقي PCB'S ≤ ٥٠٠ جزء في المليون	✓			

أ. محارق (PCB):

المحارق عالية الكفاءة هي التي يمكن استخدامها لتدمير (PCBs) عند تركيز أكبر من ٥٠ جزء في المليون. المحارق التي تقوم بحرق سوائل PCB يجب تحقق زمن مقداره ٢ ثانية عند درجة حرارة ١٢٠٠ ± ١٠٠ °م، ٣% أكسجين أو زمن مقداره ١,٥ ثانية عند ١٦٠٠± ١٠٠أم و ٢% أكسجين زائد في غاز المدخنه. في أى حالة ، فإن كفاءة الحرق لتلك المحارق يجب أن تكون ٩٩,٩ % علي الأقل.

المحارق المستخدمة لحرق مواد PCB غير السائلة معرضة فقط لمعايير انبعاث الهواء والتى توصف بأن الانبعاثات لا يمكنها أن تزيد عن واحد مليجرام علي الكيلوجرام (جزء في المليون) من PCB الذى يدخل المحرقة وكذلك فإن كفاءة الحرق تعادل ٩٩,٩٩٩%.

ب- غلايات PCB عالية الكفاءة:

القواعد البيئية تسمح للسوائل المحتوية علي (PCB) بتركيزات من ٥٠ إلي ٥٠٠ جزء في المليون بأن يتم التخلص منها في غلاية عالية الكفاءة. الغلاية يجب أن ينطبق عليها الآتي:

- يجب أن تكون بمعدل لا يقل عن ١٤,٦ ميجاوات (٥٠ مليون وحدة حرارية في الساعة).
- للغلايات التي يتم اشعالها بالغاز او الزيت يكون تركيز أول أكسيد الكربون في الغاز العادم أقل من ٥٠ جزء في المليون.
- للغلايات التي تعمل بالفحم لا يزيد أول أكسيد الكربون في المدخنة عن ١٠٠ جزء في المليون.
- الأكسجين الزائد يجب ألا يقل عن ٣%.
- لا يمكن أن تزيد المخلفات عن ١٠% بالحجم من إجمالى الوقود المستخدم في الغلاية.
- تتم تغذية المخلفات فقط للغلاية عند درجة حرارة التشغيل وليس مع البدء أو التوقف.

جـ- الردم الأرضي لـ(PCB):

الردم الأرضي للمخلفات مع مستويات PCB أقل من ٥٠ جزء في المليون فإنه يجب أن يتحقق الآتي:

- وجود بطانة أو تربة سفلية ذات نفاذية لا تقل عن ١٠$^{-٧}$ سم/ث.

- قاع الردم الأرضي يجب أن لا يقل عن ١٥,٢ متر (٥٠ قدم) فوق منسوب المياه الجوفية.
- يجب توفير آبار رصد في الموقع ونظام تجميع الصرف.

بالإضافة إلي أن كتلة سوائل PCB يجب أن تتم لها المعالجة المسبقة أو التثبيت بحيث يتم عدم وجود سوائل حره.

أوعية سوائل PCB يجب أن تتم إحاطتها بمادة امتصاص كافية لاحتواء كل السوائل.

الردم الأرضي يمكن أن يقبل تركيزات من ٥٠ إلي ٥٠٠ جزء في المليون.

د. طرق تخلص بديلة:

توجد طرق عديدة لمعالجة و التخلص من مخلفات PCBs. بدائل المعالجات الطبيعية، الكيماوية ، البيولوجية من الطرق المتاحة.

ولكن المستخدم عادة هو إزالة السمية (Detoxification) العمليات الكيماوية لازالة السمية تهاجم جزئ PCB عند أربطة الكلور– الكربون. يتم تجريد الكلور من جزيئات الباي فينايل، وعندئذ تحدث بلمرة للباي فينيل لتكوين حمأة غير مذابة و التي يتم ترشيحها من السائل العازل.

الفصـــل الخامس

إدارة المستوي المنخفض للمخلفات المشعة

Manging Low-Level Radioactive Waste



١. مقدمة:

الإدارة الآمنة والمؤثرة للمخلفات المشعة هي واحد من أكبـر التحـديات التـي تواجه الجنس البشرى في المستقبل المنظور. وذلك لتجنب النتائج الخطيرة، المخلفات ذات المستوي الاشعاعي المنخفض هي تلك المخلفات التي تحتوي علي نشاط اشعاعي ولكن لا تصنف كمخلفات عاليه المستوي، أو مخلفات ذات عدد ذري أكبر مـن ذلـك لليورانيوم (Transuranic) أو عادم الوقود النووي. عينات الاختبار عادة انشطارية تـم اشعاعها للبحث والتنمية فقط، وليس بغرض انتاج طاقة أو بلوتونيوم يمكن تـصنيفها كمخلفات المستوي المنخفض، شريطة أن تركيز ما بعـد اليورانيـوم (Transuranics) يكون أقل من ١٠٠ نانو كورى لكل جرام من المخلفات.

هذا التعريف يحتاج إلي زيادة في مناقشة طبيعة النشاط الاشعاعي.

٢. النشاط الاشعاعي: (Radioactivity)

معظم المواد توجد في الطبيعة في شكل ثابت ، تلك ليست مشعة. بعض المـواد تكون مشعه بطبيعتها، والبعض الآخر يتم تخليقه معطياً إشعاعات بمعدلات مختلفة مع الوقت. نواة الذرة تتكون من بروتونات ، نيوترونات والطاقة التي تربطهما. في عملية التحلل الاشعاعي النويات غير المستقرة تعيد تنظيم نفسها إلي إما نظير جديـد (عـدد مختلف من النيوترونات) أو إلي واحد أو أكثر من الأنواع الجديدة من الذرات (عـدد مختلف من البروتونات). بواسطة عدد من العمليات فإن النويات الذرية غير المستقرة (النويات المشعة) سوف تبعث في الحال جسيمات معينة واشـعاع كهرومغناطيـسي، طبقاً لنوع وطريقة التحلل. تلك الانبعاثات تميل إلي أن تكون ذات طاقة عاليـة (Very Energetic) أى ، يمكنها إكساب كمية كبيرة نسبياً من الطاقة إلي ما تصدمه في حالـة امتصاصها. من المهم بالنسبة لصحة الإنسان هو ما يحدث عند تصادم تلك الانبعاثات مع الاليكترونات. نظراً لأن بعض أو كل الطاقة يتم اكتـسابها للالكترونـات، فهـي بالتالي، تصدم إليكترونات أخرى، بما ينتج عنه وابل من الأيونات. وهذا مـا يعنيـه

مصطلح اشعاع التأين (Ionizing Radiation). هنا التآين ينــتج أربطـــة كيماويـــة تــم تكسيرها، والتى هي السبب في التلف البيولوجي الملاحظة بعد التعرض للإشعاع.

المعدل الذى تنبعث به الاشعاعات من المادة يقاس بالكورى. معدل التحلــل أو استمرار المادة المشعة يقاس بوحدات الزمن التي تــسمي نــصف العمــر (Half Life). نصف العمر هو مقياس للزمن اللازم للتحلل الطبيعي لنصف كمية المادة المشعه. رغم أن نصف العمر ثابت لأى مادة، فإن نصف العمر لمختلف المواد المــشعة يمكــن أن يتغير ما بين جزء من ألف مليون من الثانية (Nanoseconds) إلي ملايين السنين، معدل التحلل لا يتوقف علي درجة الحرارة، ولذلك، فإن كمية الوقت لتصبح المـــادة غيــر مشعة هي بدلالة كمية المادة الموجودة. العامل الآخر ذو العلاقة هو تركيز أى نويات مشعه معينة في مادة المخلفات. بالنسبة لنصف عمر معين ، عدد النويات المشعة فــي وحدة كتلة المخلفات أو الحجم سوف يحدد عدد التحللات النووية لوحدة الكتلة أو الحجم في الثانية. التعريف الرسمي للكورى هو كمية المادة اللازمة لاعطاء ٣٧ بليون تحللات نووية في الثانية (٣,٧٠٠ × ١٠^١٠). لذلك فإننا نرى أن واحد كورى للراديوم المركــز يكون كتلة صغيرة نسبياً، بينما واحد كورى للمخلفات ذات المستوي المنخفض يمكــن أن يكون كمية ضخمة من المادة. من المهم ملاحظة أنه مع الوقت كل المواد المــشعة سوف تصبح مستقرة أو غير مشعة.

يوجد أربع أنواع من الاشعاع وهي:

جسيمات ألفا	Alpha Particles
جسيمات بيتا	Beta Particles
اشعاع جاما	Gamma Rays
والنيوترونات	Neutrons

- انبعاثات ألفا: تتكون من انطلاق جسيمات ألفا (α) التي هي ثقيلة نسبياً وتكافئ نواة الهيليوم (He). تآكل أو تحلل ألفا هو العادى غالباً في النويات ذات أرقــام كتلة أكبر من ٢٠٩ (Mass No) ، وأرقام ذرية أكبر من ٨٢ (Atomic No) يمكــن إيقاف اشعاع ألفا بصفحة من الورق وسوف لاتخترق الجلد. ولكن، جــسيمات ألفا يمكن أن تكون ضارة للكائنات الحية إذا تم ابتلاعها أو استنشاقها لذلك، فإن المخلفات التي تقوم بانبعاثات ألفا تتطلب خطط حازمة للتداول الآمن.
- انبعاثات بيتا: تتكون من انطلاق جسيمات بيتا (β) والتي هي إليكترونات (ذات شحنة سالبة) التي تنبعث كشكل طبيعي للتحلل الاشعاعي (Radioactive Decey).

اشعاع بيتا يصعب احتواؤه حيث يمكنه المرور خلال بوصه من الماء أو الجلد. ولكن اشعاع بيتا لا يمكنه اختراق صفحة سميكة من الألومينوم أو الصلب وهي لا تسبب تهديد كبير في حالة الهضم أو الاستنشاق مثل انبعاث الفا.

- أشعة جاما: أشعة جاما تصاحب أنواع أخرى من التحلل الاشعاعي، ومع انبعاثات النيترون تكون أكثر اختراقاً، أشعة جاما والنيوترونات يمكنها المرور خلال أنواع عديدة من المواد بما فيها جسم الانسان، يمكن إيقافها فقط بواسطة مواد شديدة الكثافة مثل الخرسانة أو الرصاص.

بالإضافة ، فإن المخلفات يمكن تصنيفها طبقاً لمتطلبات تداولها. طبقاً ما إذا كانت المخلفات تبعث جسيمات ألفا و/أو أشعة جاما فإن بعض المخلفات سوف تتطلب التداول عن بعد: تداول المخلفات عن بعد يتطلب تغليف إضافي أو إحتواء لحماية العمال والأفراد عند التداول، المعالجة،التخلص، أو النقل.

مع تلك المقدمة الأساسية نحو الإشعاعية أو النشاط الاشعاعي، دعنا نعيد اختبار التعريف السابق للمخلفات ذات المستوي – المنخفض. أو المخلفات ذات المستوي- المنخفض لا يتم تصنيفها كمخلفات ذات المستوي المرتفع، المخلفات ذات المستوي المرتفع هي مخلفات ذات اشعاعية مرتفعة (قيمة كورى مرتفعة لكل وحدة وزن أو حجم) حيث تعرف بمصدرها؛ إعادة معالجتها كوقود في محطات الطاقة النووية أو في مجال السلاح النووي. المخلفات عالية المستوي تحتوى كذلك على معادن سامة أو مواد عضوية والتى تجعلها خطرة ولذلك تصنف كمخلفات مختلطة. المخلفات عالية – المستوى تحتاج إلي عزل لانهائي عند حدوث تحللها الطبيعي.

المخلفات ذات المستوي المنخفض ليست مخلفات ما بعد اليورانيوم (Transuranic) المخلفات ما بعد اليورانيوم هي عموماً مخلفات ذات نصف العمر أكبر من ٢٠ عام أو أكثر من ١٠٠ نانو كيورى لانبعاثات ألفا من ما بعد اليورانيوم (حيث الرقم)الذرى أكبر من اليورانيوم عند ٩٢ من النظائر لكل جرام من المخلفات وكذلك فإن المخلفات ذات المستوي المنخفض ليست كذلك "عادم الوقود النووى"والذى يعرف بأنه الوقود المسحوب من المفاعلات النووية لانتاج الطاقة، الوقود من إنتاج البلوتونيوم، الوقود من بعض أنواع مفاعلات الأبحاث.

التعريف يستمر لتوصيف أن تلك المخلفات يتم تقسيمها كمنخفضة – المستوي إذا كانت نتيجة الأبحاث والتطوير فقط، وتحتوى تركيزات من مادة ما بعد اليورانيوم أقل من ١٠٠ نانو كورى لكل جرام من المخلفات.

بعد التعريف، تم تقسيم المخلفات المشعة ذات المستوي المنخفض إلـي أربـع أنواع، وهي C,B,A المخلفات أكبر من C. كل نوع يحتوي علي كميـات أكبـر مـن النويات المشعة ذات العمر القصير (Short – Lived) وبعض النويات المشعة ذات العمر الطويل. طبقاً لتلك التقسيمات فإن بعض المخلفات قد تحتوى علي كمية صغيرة مـن مخلفات الملوثات ذات المستوي – العالي، مثل البلوتونيوم ٢٣٩، وتظل مـصنفة فـي التقسيم A. أنه لهذا السبب فإن بعض العلماء يعترض علي هذا التقسيم للمخلفات المشعة علي أن يعاد التقسيم طبقاً للتركيز والاستمرارية كوسائل مؤثرة في إدارة تلك المـواد السامة.

بصرف النظر عن التعاريف فإن القوانين للمخلفات ذات المـستوي المـنخفض تحتاج إلي الملاحظة عند التخلص من الآتي: ملابس الحمايـة المـستخدمة بواسـطة العمال القائمين بتداول المواد المشعة في المعامل وفي المنشآت البحثية، أو المنـشآت الصحية، أنابيب الاختبار أو المعدات التجريبية المستخدمة فـي الأبحـاث المـشعة، المرشحات المستخدمة لتنقية المياه في محطات الطاقـة أو المزلقـات المجمـدة مـن العمليات الصناعية. المخلفات ذات المستوى المنخفض توجد أساساً في الشكل الصلب، وإلا، فإنه يجب أن يتم تجميدها قبل التخلص.

٢. المعالجة والتخلص من المخلفات المشعة ذات المستوي المنخفض:

Low-Level Radioactive Waste Treatment And Disposal:

أ– المعالجة :

معالجة المخلفات المشعة ذات المستوي المنخفض محدودة. بالنـسبة للمخلفـات ذات المستوي المنخفض تستخدم المعالجة لخفض حجم القص لمواد المخلفـات. هـذا يختلف عن معالجات المخلفات الخطرة ، حيث معالجة المخلفات هو لتكون غير خطره خلال التغيرات الطبيعية أو الكيماوية، ولكن عندما تحتـوى المخلفـات المـشعة ذات المستوي المنخفض مواد خطره (خليط من المخلفات) فإنه يلزم معالجـة أكثـر شـدة وصرامة. بعض المخلفات المشعة ذات المستوي المنخفض لها أعمار قـصيرة حيـث يمكن أن تظل ببساطة في الموقع في أوعية حتي تصبح غير مشعة ثم يـتم الـتخلص منها كمخلفات عادية. البعض الآخر يتطلب بعض الطرق لادارة المخلفـات. معظـم المخلفات المشعة ذات المستوي المنخفض تكون جافة وصلبة، ويسبب الكمية الضخمة للمواد المخلوطة فإن حجم تلك المخلفات يبدو أنه كبيرًا. الفـصل الحـذر لمكونـات المخلفات المشعة ذات المستوي المنخفض من المخلفات غير المشعه خفض إلـي حـد

كبير حجم المخلفات التي يتم التخلص منها في مواقع التخلص لتلك المخلفات ذات المستوي المنخفض. تستخدم معدات الضغط الهيدروليكي ومعدات الدمك عالية الكفاءة لخفض حجم تلك المواد، بنسبة ٥٠-٩٠% قبل التحميل للتخلص. كذلك فإن المحارق أو المعالجة الحرارية تستخدم لخفض حجم المواد القابلة للاحتراق. المخلفات المشعة ذات المستوي- المنخفض السائلة يجب أن يتم تجميدها قبل التخلص منها. في معظم الحالات تتم عملية التجميد من خلال خلط المخلفات السائلة مع الأسمنت لتكوين كتلة غير مسامية، بما يقلل من الحجم.

النقل :

تستخدم الحاويات من الصلب ذات الجدار المزدوج والمغلفة بالرصاص لتحمل الحرارة الزائدة أو التلف وذلك للمخلفات ذات الاشعاعية العالية أو التي تحتوي خليط معين من النويات المشعة، معظم المخلفات المشعة تحت المستوي المنخفض يمكن نقلها في براميل مغلقة جيداً ومعبأة جيداً.

التخلص:

تصميم مواقع التخلص يتوقف علي المناخ وسقوط الأمطار. يوجد نوعين من مرافق التخلص وهما الدفن في الأرض المنخفضة (حفر أرضية مع بطانة من الطفلة أو من مادة مانعة لنفاذ المياه) وفجوة من الخرسانة (إما فوق المنسوب أو تحت المنسوب). حيث تكون الأمطار نادرة وخط المياه الجوفية يكون بعيداً فإنه تستخدم الأرض المنخفضة . تقنيات التخلص القياسية تشمل:

* **الدفن في الارض المنخفضة:**

تستخدم الخنادق الطويلة تقريباً ٣٠ قدم أسفل المنسوب حيث يتم وضع براميل المخلفات ذات المستوي المنخفض مع ملء الفواصل بين البراميل بالرمال. تلك الانشاءات تستخدم إما الطفلة الطبيعية كبطانة أو التغطية بسطح طارد للمياه.

* **الأوعية الخرسانية العيارية: Modular Concrete Canisters**

تستخدم في الأرض الضحلة لمنشآت الدفن، حيث يتم وضع أوعية المخلفات ذات المستوي المنخفض في أوعية خرسانية مع ملء الفراغات والفواصل بالخرسانة لمنع تحرك الأوعية خلال الوعاء الخرساني. يتم وضع الأوعية الخرسانية في حفر الردم ثم إضافة الرمال للملء لتجنب تحرك الأوعية الخرسانية، (وهذا يستخدم في حالة المخلفات المشعة ذات المستوي المنخفض ذات القدرة الاشعاعية الأعلى).

*السراديب تحت الأرض: (Below Ground Vaults)

السراديب الخرسانية ذات سمك الجدار من ٢-٣ قدم والتي تكون تحت منسوب سطح الأرض وتمكين عمل مصفوفة أوعية المخلفات ذات المستوي المنخفض، يتم استخدام الرمال لملء الفواصل بين الأوعية ثم تتم عملية العزل للسرداب بواسطة غطاء من الخرسانة يعلوه غطاء من التربة.

* السراديب فوق سطح الأرض:

يتم عمل انشاءات خرسانية فوق سطح الأرض كما في حالة الانشاءات تحت سطح الأرض. معظم أوعية المخلفات يتم وضعها خلال وعاء خرساني وعزلها بالخرسانة المحيطة. يتم تغطية هذا السرداب بالرمال والزلط وعزله بغطاء من الخرسانة . كل السرداب يتم تغطيته بطبقة من التربة.

الباب الثالث 3

عمليات الاستعادة للمخلفات الخطرة

الفصل السادس:

الإدمصاص بالكربون المنشط

الفصل السابع:

التقطير

الفصل الثامن:

تقنيات الإستعادة الإليكتروليتية

الفصل التاسع:

التحلل بالماء

الفصل العاشر:

التبادل الأيوني

الفصل الحادي عشر:

الاستخلاص بالمذيب

الفصل الثاني عشر:

تكنولوجيا الفصل الغشائي

الفصل الثالث عشر:

التجريد بالهواء والتجريد ببخار الماء

الفصل الرابع عشر:

خفض التلوث والاستعادة



الفصل السادس

الإدمصاص بالكربون المنشط

Activated Carbon Adsorbtion

6

١. مقدمة :

إدمصاص الكربون المنشط يمكن استخدامه لإزالة العديد من الملوثات من التدفقات السائلة أو الغازية. وهي تستخدم تقليدها للمركبات العضوية رغم أن بعض المواد غير العضوية يتم إدمصاصها بكفاءة. الاستخدام التقليدي يشمل معالجة المياه الجوفية، معالجة مياه الصرف الصناعي، وإحكام تلوث الهواء ، إستعادة الإنسكاب الكيماوي، معظم نظم إدمصاص الكربون تستخدم حبيبات الكربون النشط (GAC) في التدفق خلال عامود المفاعلات. تلك النظم ذات كفاءة وبسيطة نسبياً للعمل عند التصميم الجيد. يمكن إضافة مسحوق الكربون المنشط (PAC) لبعض عمليات المعالجة الجارية أو الاستخدام في مفاعلات الردغة (Slurry) لقد استخدمت تكنولوجيا مسحوق الكربون المنشط في نظام الحمأة المنشطة.

عملية الادمصاص هي عملية عكسية. لذلك يكون من الطبيعي إزالة الملوثات الممتزه بعد استنفاذ كفاءة الإدمصاص للكربون، هنا الكربون الذى تم تجديده يتم إعادة استخدامه. في استخدامات معالجة المخلفات يستخدم عادة التجديد الحرارى نظراً لأن الملوثات العضوية يتم تدميرها في العملية. في حالة التدفقات الصغيرة للمخلفات . فإن التجديد قد لا يكون مجدياً من الناحية الاقتصادية حيث يتم التخلص من الكربون بعد الاستخدام. كذلك يمكن استخدام الكربون المنشط في استعادة الكيماويات والتركيز ، حيث في تلك الحالة تستخدم عملية التجديد غير الإتلافية.

لقد عرف استخدام إدمصاص الكربون في عام ١٩٧٠ لإزالة طيف عريض من المركبات العضوية من كل من الماء والهواء، أحد تلك الاستخدامات كانت معالجة المياه الجوفية الملوثة بخليط من المذيبات الصناعية.

٢. مبادئ الإدمصاص: **Adsorbtion Principles**

أ.آلية الادمصاص:

توجد عدة قوي جذب بين جزئيات المجال المائع (غاز أو سائل) وجزئيات الصلب القائم بالادمصاص، الجميع له أصله في التاثيرات المتبادلة للكهرومغناطيسية للنويات والإليكترونات. ثم تعريف ثلاث عوامل وهي

الطبيعية، الكيماوية والكهروستاتيكية. الإدمصاص الطبيعي يكون نتيجة قوي (Vander Waals) ، حيث التفاعل الضعيف نسبياً نتيجة حركة الإليكترونات في مداراتها. الإدمصاص الكيماوي أو (Chemisorbtion) يشمل تأثر متبادل للإليكترونات بين مواقع سطحية معينة وجزيئات مادة الإدمصاص، بما ينتج عنه تكوين رباط الذى له كل خواص الرباط الكيماوي، الإدمصاص الكيماوي له طاقة إدمصاص أقوي من الإدمصاص الطبيعي، بينما كلا من الإدمصاص الكيماوي والطبيعي ينتج من التأثير الإليكتروستاتيكي المتبادل، فإنَ مصطلح الإدمصاص الكهروستاتيكي يختص بقوة الجذب الكولومبية (Coulombic) بين الأيونات ومجموعات الشق الحامل للشحنة وهذا يكون مرادفاً للتبادل الآيوني.

في المحاليل السائلة، يجب إعطاء الاعتبار لطبيعة حالة المحلول، أي، الحد الذى عنده يكون المذيب قادراً علي احتواء المذاب. تنتج قوي (Solvophobic) عندما يكون عدم توافق كيماوي كبير بين المذاب والمذيب، تلك القوي يمكن أن يصاحبها انحدار ديناميكي حراري كبير الذى يدفع المذاب خارج المحلول، يمكن أن ينتج عن ذلك طاقات إدمصاص التي تعتبر أعلا بكثير عن تلك الناتجة من التفاعل السطحي فقط. في المحاليل المائية معظم الجزيئات غير القطبية (Nonpolor) يتم إدمصاصها سريعاً نحو أي سطح صلب متاح حيث يشار إلي ذلك بـــ(Hydrophobic Bonding) .

خواص الكربون المنشط:

الكربون المنشط يمكن صناعته من العديد من المواد الكربونية بما فيها الفحم، الكوك، الخشب، قشور (البندق، اللوز.... إلخ). عملية التصنيع تشمل إزالة الرطوبة من المادة الخام، كربنة أو تحويل المادة إلي خليط من الكربون، القار، البللورى وغير البللورى (Amorphous) والتنشيط (Activation)، حيث يتم حرق القار وعامل تنشيط مثل البخار أو ثاني أكسيد الكربون يقوم بمهمة إنتاج شبكة كثيفة من الثقوب الداخلية، المنتج الناتج من هذه العملية يكون أساساً الكربون، ولكنه يحتوي مستويات عاليه من عناصر أخرى التي كانت موجودة في المادة الخام بالإضافة إلي العديد من مجموعات الشق التي تأكسدت نتيجة عملية التنشيط. داخل جسيمات الكربون مسامية عالية، مكونة من (Macropores) ذات أقطار تزيد عن ١٠٠٠ A° – وحدة أنجسترون، (Micropores) ذات أقطار ما بين (١٠ A° إلي ١٠٠٠ A°). الثقوب ذات قطر أقل من ١٠ A° (أنجسترون) تعتبر غير قابلة لمعظم المواد المذابة. التوزيع الحجمي للثقوب الداخلية يكون بدلالة عملية التصنيع. إجمالى المساحة السطحية الداخلية تكون ما بين ٥٠٠ إلي ٢٠٠٠ متر مربع علي الجرام. يمكن كذلك التحكم في حجم حبيبات الكربون لإنتاج مسحوق الكربون المنشط ، حبيبات الفحم المنشط.

خواص الإدمصاص للكربون المنشط تكون أساساً نتيجة البنـــاء عـــالي المـــسامية للمادة، أو المساحة السطحية العالية للمنتج، إجمالى المساحة السطحية قد توفر بيان تقريبي عن طاقة الإدمصاص والتي يمكن قياسها بادمصاص غاز النيتروجين في اختيار (BET).

خواص المادة الممتزة: (Properties of The Adsorbate)

بالنسبة للمحاليل السائلة الادمصاص يزداد طبقاً لانخفـــاض إذابـــة المركـــب فـــي المحلول . لقد لوحظ كذلك أحياناً أن ادمصاص المركبات العضوية يزداد عادة مع زيـــادة الوزن الجزيئ. بالنسبة للتدفقات الغازية فإن ضغط البخار مرادف للإذابة فـــي تـــدفقات السائل ولذلك يقوم بخدمة جيدة كمؤشر للادمصاص.

٣. المفاعلات وعمليات المعالجة:

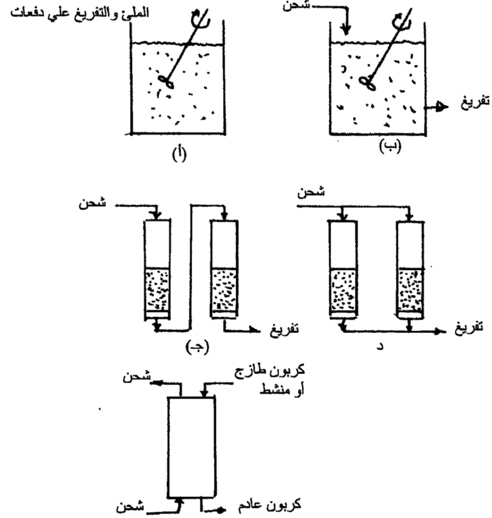
الطريق التي يتم بها تعرض المادة الممتزة إلي مـــادة الادمـــصاص تعتبـــر مـــن الاعتبارات التصميمية الهامة. العديد من أشكال المفاعلات المستخدمة وكل له مميزاتـــه وعيوبه. المخططات العامة لمعظم المفاعلات المستخدمة موضحة فـــي الـــشكل (٦/١) . والتي تتلخص في الآتي:

أ- مفاعلات الخلط الكامل للتدفقات هو مسحوق الكربون المنشط. في كلا الحالتين يتم الخلط لضمان استمرار مسحوق الكربون المنشط عالقاً، وأن ردغة مسحوق الكربون المنشط والمياه الملوثة يتم توزيعهم بانتظام خلال الخزان ولا يتم حدوث تركيز جزئي.

في مفاعل الخلط الكامل (Completely Mixed Reactors) المـــستخدم عمومـــاً فـــي مفاعلات الخلط بالدفعة الواحدة أو الخلط الكامل يتم إدخال محلول الملوث نحو الخـــزان، يضاف مسحوق الفحم المنشط ويتم تعليق الردغة حتي الوصول إلي التركيـــز المطلـــوب للتدفق الخارج (Effluent).

بالنسبة لكلا نوعي نظم الخلط الكامل ، يكون من الـــضروري فـــصل مـــسحوق الكربون المنشط من المحلول بمجرد الوصول إلي التركيز المقبول، ويستخدم لذلك مروق أو حوض ترسيب. في نظم الخلط الكامل قد يكون من الممكن استخدام حوض التفاعـــل نفسه بإضافة مروب لانهاء الخلط ولإمكان ترسيب العالق.

مسحوق الكربون المنشط يمكن إضافته عند نقط مختلفة في محطة المعالجة التقليدية والإزالة بالترويب والترسيب أو الترشيح للتحكم في المذاق والرائحـــة أو لإزالـــة مـــواد عضوية معينة مثل مركبات التراي هالوميثان. (Trihalomethanes).



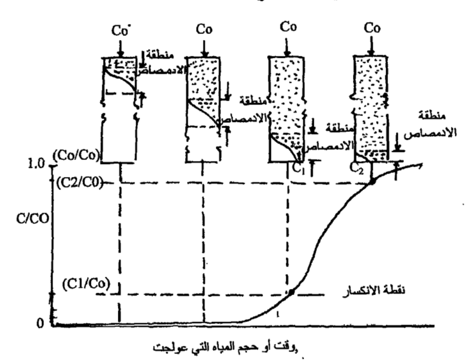
شكل(1/6) حالات المفاعل لنظام الادمصاص (ا) شحنة تامة الخلط.
(ب) تدفق تام الخلط، (جـ) الأعمدة علي التوازي. (د) طبقة نابضة أو متحركة

تفاعلات العامود: Column Reactors

مفاعلات العامود أو التدفق الكتلي (Plug Flow) ليست مجدية هيدروليكيا لمسحوق الفحم المنشط ولكن لها عدة فوائد تفوق مفاعلات تدفق الخلط الكلي بالنسبة لنظم ادمصاص حبيبات الكربون المنشط. تقدم عملية الادمصاص في مفاعل عامود الطبقة المثبتة (Fixed Bed Reactor) موضح في الشكل (٦/٢)، حيث تظهر حالة طبقة الكربون عند نقط مختلفة علي طول انكسار المنحني، توقيع تركيز التدفق الخارج كدلالة للوقت أو الحجم المعالج. يمكن من هذا الشكل ملاحظة أنه عند وضع الطبقة علي الخط أولاً فإن السطح العلوي للطبقة فقط هو الذى يكون معرضاً لتركيز التدفقات الداخلة للمادة الممتزة حيث تفاعل الادمصاص استنزف المحلول الواصل إلي الطبقة السفلي. عملية الاستنزاف هذه تؤسس عمق نهائي في الطبقة، حيث يتغير التركيز فوقه من قيمة التدفقات الداخلة

إلي الصفر. عمق العامود الذى يحدث ذلك فوقه يسمي منطقة الادمـــصـاص (Adsorbtion Zone) أو منطقة انتقال المادة. مع استمرار الطبقة العليا في الادمصاص ، فإنها تصل إلي التشبع حيث التركيز في الكربون يكون في اتزان مع التدفقات الداخله، وتحــرك منطقــة الادمصاص إلي أسفل. تركيز التدفق الخارج الذى يخرج من العامود يظل صفراً لحــين وصول منطقة الادمصاص إلي قاع العامود. عند وصول التدفقات الخارجه تركيز ســبق تعيينه والذى يسمي الإختراق (أو التقدم (Break Through)) فــإن عـــامود الادمـــصاص (Absorber) يتم خروجه من الخدمه. الميزة الرئيسية لمفاعل العامود هو استخدامه الكفــؤ لطاقة الادمصاص، حيث معظم الطبقة تكون في إتزان مع تركيز التدفق الداخل عند إزالة الكربون من الخدمة.

ثانياً: أى حجم من الكربون يكون معرضاً لزيادة تركيز المادة الممتزة مــع تقــدم التفاعل، بما ينتج عنه معدل تفاعل كلي أعلا كثيراً عن ما يمكن الحصول عليه في نظــم الخلط الكامل. أخيراً، حيث يوجد دائماً كربون طازج (غير معرض) علي رأس منطقــة الادمصاص، فإن التغيرات في تركيز التدفق الداخل لا يحدث تغيرات في التدفق الخارج، حيث يتغير ببساطة المعدل الذى عنده تتحرك منطقة انتقال الكتلة.



شكل (6/2) منحني الاحتراق المثالي

وحدات الادمصاص بالطبقة الثابتة المستخدمة في المجال السائل يمكن أن تعمــل بطريقة التدفق العلوي أو التدفق السفلي، حيث البديل العادي حيث التدفق السفلي بالضغط

وذلك لمياه الصرف الصناعي، المياه الجوفية، وكذلك في معالجات المياه للاستخدامات الصناعية، التدفق السفلي يمكن من أن يعمل جهاز الادمصاص كمرشح، رغم أن كلا من التصميم والتشغيل يجب أن يتضمن الحاجة إلي الغسيل العكسي الكفؤ، الاستخدام الواسع الانتشار في هذا المجال هو وضع حبيبات الفحم المنشط كوسط حبيبي في المرشح الرملي السريع التقليدي لمعالجة مياه الشرب. عملية التدفق العلوي رغم أنها لا تحتمل أحمال المواد الصلبة الثقيلة، عموماً يستتبع ذلك مشاكل صغيرة بالمسارات (Channeling) ، تراكمات عضوية (Fouling) والفقد الكبير في الضغط . بالإضافة ، فإن حجم حبيبات الادمصاص يمكن أن تكون أصغر، بما ينتج عنه زيادة في معدل الادمصاص وبذا خفض في حجم مادة الادمصاص (Adsorber). تصميم وحدة الادمصاص قد تشمل وحدات ادمصاص فرعية عديدة حيث في تلك الحالة يمكن أن توضع الأعمدة علي التوالى أو علي التوازي. نظام التوالي يعمل عموماً بحيث أنه عند رفع العامود الأول من الخدمة، فإن العامود الثاني يتحرك إلي الموقع الأول والعامود الجديد (أو الكربون المنشط المحدد) يتم وضعه في الخط في الموقع الثاني. فائدة هذه الطريقة هي أن الكربون يتم استخدامه كاملاً مقارنة بنظم الادمصاص الفردى. في النظام المتوازي، تكون إزالة الماصات من الخدمة بشكل متعاقب(Staggered) والتدفقات الخارجة من كل وحدات الادمصاص في الخدمة يتم خلطه بحيث أن النظام يعمل باستخدام وحدات الادمصاص عند نقط مختلفة علي طول منحني الإختراق، النتيجة هي قلة التغير في نوعية التدفق الخارج عنه في حالة نظم الادمصاص الفردي (Single Adsorber).

النوع الثاني من مفاعل العامود هو وحدة الادمصاص بالطبقة النابضة (Pulsed-Bed Adsorber) . في هذه العملية يتم إزالة جزء فقط من الكربون العادم من الخدمة عند الوصول إلي بعض التركيز الحرج للتدفق الخارج، يتم تنفيذ ذلك عادة باستخدام العامود في شكل التدفق العلوي مع إضافة كربون جديد من آن إلي آخر إلي قمة العامود وسحب الكربون العادم من القاع. حيث تتم إزالته من الخدمة هو فقط الكربون التام التشبع، فإن عملية طبقة النبض تكون أكثر كفاءة وينتج عنها إستخدام أقل للكربون مقارنة بنظم الطبقة الثابتة. ولكن هذا يجب أن تتم مقارنته مقابل التكاليف الرأسمالية الأعلي لنظم الطبقة النابضة، اعتبار إضافي عند الاختيار بين نوعي النظم هو التغير في نوعية التدفق الخارج. بينما أن عملية الطبقة الثابتة تنتج تدفقات خارجة التي تتغير من صفر أساساً حتي أقصي مستوي، فإن الطبقة الثابتة يمكن أن يتم تصميمها لإنتاج تغيرات في التركيز من مستوي تم اختياره دون الأقصي حتي الأقصي، وذلك ببساطة من خلال إحكام حجم وتردد النبضات. النتيجة هي زيادة ثبات التدفق الخارج. في الحالة الشديدة

لوحدة الادمصاص بالطبقة المتحركة، تتم إضافة الكربون وسحبه باستمرار كما في مفاعل التدفق المعاكس، ويكون تركيز التدفق الخارج ثابتاً.

كلا من وحدات الادمصاص بالطبقة الثابتة والطبقة النابضة يمكن أن تعمل بطريقة تمدد طبقة التمدد العلوي (Up Flow Expanded Bed Mode). في هذا الشكل يستمر المحافظة علي سرعة تدفق السائل لتمدد حجم الطبقة بحوالي ١٠%. هذا سوف يسمح للمواد الصلبة العالقة في التدفق الداخل بالمرور خلال الطبقة، وبذا عدم الحاجة للترشيح المسبق. قد ينتج كذلك معدلات إدمصاص أسرع بسبب الزيادة في معامل الانتقال للطبقة. السلبية في هـذه الطريقة هي إرتفاع الفقد فى الكربون نتيجة البرك من تحرك الحبيبة في الطبقة.

نفس الأنواع الأساسية لمفاعلات العامود يمكن أن تستخدم لتطبيقات مجال البخار، ولكن، العديد من الاختلافات الهامة يلزم مراعاتها. نظم الطبقة الثابتـة تـستخدم كثيـراً وتشمل عادة قدرة تجديده تكاملية، خاصة عند الاستخدام لأغـراض الاسـتعادة. الطبقـة الدوارة باستمرار هي تغيير واختلاف لنظام الطبقة الثابتة، حيث اسطوانة مثبته مفرغـة للكربون المنشط تدار ببطء بحيث أن الادمصاص يحدث في جزء واحـد مـن الـدورة وتحدث خطوة التجديد بالتدفق العاكس علي الجزء الباقي من الدورة. الطريقة التبادلية هي طريقة الطبقة المتحركة والتي تتضمن التميؤ الكامل لحبيبات الكربون في تدفقات الغـاز المتحرك إلي أعلاء، مع إدخال الكربون الذى تم تنشيطه عند القمة للمفاعل، إزالة الكربون المشبع (الأثقل) عند القاع، وتنشيط الكربون. فيما بين .

العمليات المشتركة للادمصاص والمعالجة البيولوجية:

في كثير من تدفقات المعالجة، سيكون هناك نشاط ميكروبيولـوجي علـي سـطح الكربون عدا في حالة إجراء بعض خطوات منع معينة، هذا ينتج مـن قـدرة الكربـون المنشط علي ادمصاص الأكسجين، مواد الغذاء، ومادة الأساس ومن ميل الكائنات الدقيقة نحو الالتصاق علي الأسطح. سواء كان هذا النشاط مفيد أو مفسد لعملية الإدمصاص فإنه مجال للبحث والتدقيق.

من وجهة النظر العملية، يكون واضحاً أن النمو البيولوجي علي وحدات ادمصاص الكربون يمكن إما أن يعزز أو يقلل التأثيرات الكلية لعملية المعالجة طبقاً لتدفقات المخلفات وكيفية عمل النظام، ربما أن يتم تشجيع النشاط البيولوجي في أعمدة الادمصاص بإضافة الأكسجين، الأوزون، أو أى مؤكسدات أخرى قبل العامود، وهذا يمكن أن يكون له تأثير زيادة الأكسجين المذاب في الطبقة والأكسدة الجزيئية للجزيئات العضوية بما يجعلها أسهل في التحلل.

اعتبارات التصميم:

التقييم الأولي لجدوي الادمصاص:

يعبتر ادمصاص الكربون عملية إزالة جيدة للملوثات العضوية غير الأيونية (Nonpolar)، ذات إذابة منخفضة، أو ذات وزن جزيئ عالي. الجدول (٦/١) يبين عدد من المركبات العضوية القابلة للادمصاص. مركبات غير عضوية معينة سوف يتم ادمصاصها كذلك علي الكربون المنشط ولكن لا تستخدم تلك التقنية كثيراً. ذلك بسبب مشاكل التجديد عند وجود مستويات عالية من المواد غير العضوية الممتزة بالإضافة إلي وجود طرق بديلة ذات جدوى إقتصادية.

يلزم عمل اختبارات ريادية لضمان الأداء الجيد واقتصاديات المعالجة، في حالة توافق تقنية المعالجة، يكون من المفيد دراسة العامود لتحقيق أفضل اقتصاديات.

جدول (١ / ٦) المركبات العضوية القابلة للادمصاص علي الكربون المنشط

المذيبات الأروماتية	البنزين، التولوين، إكزايلين
الأروماتية المكلورة	النفتالين
الفينولات	الكلوو بنزين، الألورين
مركبات النشاط السطحي	التوكسافين، الـ DDT
الوقود	الفينول، الأنيلين
الصبغات العضوية المذابة	الكيل بنزين سلفونيت
المذيبات المكلورة	جازولين ، كيروسين ، زيوت
الأحماض الأليفاتية والأروماتية	رابع كلوريد الكربون
أحماض البنزويك	أحماض القار

المعالجة المسبقة: (Pretreatment)

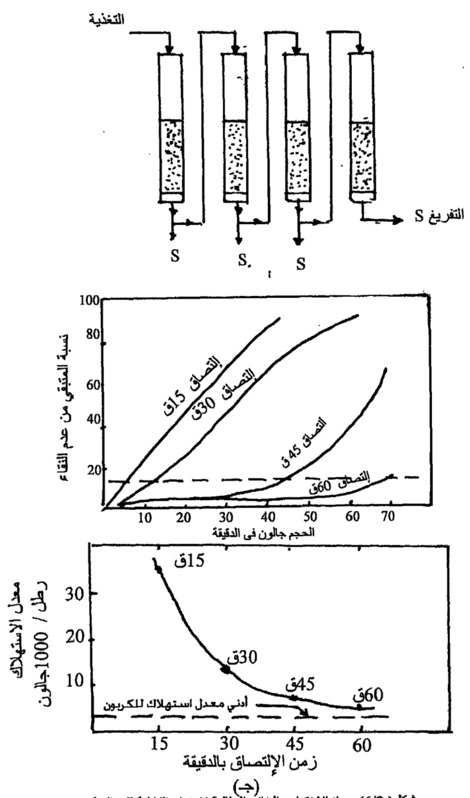
تركيزات المواد الصلبة العالقة تعتبر إعاقة في وحدات الإدمصاص بالطبقة الثابتة أساساً بسبب حدوث زيادة في الفقد في الضغط ومتطلبات الغسيل العكسي. الحد العملي لتركيز المواد الصلبة العالقة هو ٥٠ ملجرام/لتر، وهذا يقابل الغسيل العكسي كل ٢٤ ساعة باستخدام ٢,٥% من ماء الإنتاج عند معدل تحميل هيدروليكي ٤ جالون في الدقيقة/القدم المربع. الحدود من ٥ إلي ١٠ ملجرام/اللتر هي المقترحة لأعمدة الطبقة الثابتة بالتدفق السفلي بدون قدره علي الغسيل العكسي وأعمدة الطبقة الثابتة بالتدفق العلوي. حدود أعلا تمكين استخدامها مع النظم التى تعمل بالضغط.

طبقات التمدد بالتدفق العلوي يمكن أن تتحمل مستويات عالية جداً من المواد الصلبة العالقة، رغم الحاجة إلي إزالة تلك المواد الصلبة. الزيوت والشحوم تكون في حدود حتي ١٠ ملجرام/لتر حيث المستويات الاعلا سوف تعمل علي تغطية حبيبات الكربون بما يقلل القدرة علي الادمصاص. كذلك بعض المركبات غير العضوية، العوامل المساعدة للترسيب ومواد الترويب سوف تعمل علي تعتيم الكربون. كذلك العسر بسبب مشاكل من هذا النوع. مشاكل الترسيب والترويب يمكن مقاومتها بعمل الترشيح مثل الادمصاص، المركبات المعدنية غير المستقرة يمكن تثبيتها بضبط الرقم الهيدروجيني أو بإضافة موانع لترسيب القشور.

دراسات القابلية للمعالجة: (Treat ability Studies)

من المهم عمل اختبار معملي لطريقة أعمدة الطبقة الثابتة وطريقة الإختبار هي كالآتي:

يتم انشاء نظام من الأعمدة علي التوالي كما هو موضح في الشكل (٣/٦-أ) يوصي بأن يكون قطر الأعمدة لا يقل عن ٣٠ ضعف متوسط قطر حبيبة الكربون. معدلات التحميل الهيدروليكي تكون من ٢ إلي ٨ جالون في الدقيقة/القدم المربع. بذلك يمكن تعيين أطوال العامود المطلوبة للحصول علي زمن التصاق محدد، التقليدي من ٣٠ إلي ١٢٠ دقيقة للسلسلة الكاملة من الأعمدة علي التوالي. عند تنفيذ التجربة يتم تعيين تركيز الملوثات المستهدفة علي فترات منتظمة لكل من التدفقات الداخلة والتدفقات الخارجة لكل من الأعمدة، تسلسل منحنيات الاختراق يمكن توقيعها كما في الشكل (٣/٦-ب) . من هذه البيانات فإنه يمكن تعيين معدل استهلاك الكربون . بدلالة زمن الإلتصاق. يتم توقيع تلك المعلومات في الشكل (٣/-جـ) حيث يلاحظ أن معدل الاستهلاك قد وصل إلي أدني معدل استهلاك. هذه هي طريقة أولية لتصميم عامود الكربون.



(جـ)

شكل(6/3) جهاز الاختبار والنتائج المثالية لاختيار القابلية للمعالجة
(أ) مخطط الجهاز القابلية للمعالجة S = نقطة جمع العينة
(ب)منحنيات الاختراق التقليدية من وحدات ادمصاص الكربون الريادية
(جـ)توقيع زمن الالتصاق مقابل معدل الاستهلاك.

التجديد: (Regeneration)

الادمصاص عموماً هو عملية عكسية، حيث المواد المتراكمة في الكربون يمكن طردها وإعادة إستخدام الكربون، وفي بعض الحالات يتم التخلص من كميات الكربون المستنفذة القليلة.

التجديد أو التنشيط الحراري: وهو الأكثر استخداماً، حيث تستخدم فرن المجمرة المتعددة (Multiple Hearth Furnace) أو الفرن الدوار الذى يعمل عند ٨٧٠ إلي ٩٨٠ْم (١٦٠٠ إلي ١٨٠٠ْ فهر نهيت) وزمن مكوث للكربون ٣٠ دقيقة تقريباً. يمكن إدخال البخار للمساعده في عملية التجديد. يتوقع أن تصل نسبة الفقد في الكربون ما بين ٥-١٠%.

يلزم توفير معدات حماية الهواء من التلوث، وكذلك ما بعد المواقد لضمان الأكسدة الكاملة للأبخرة العضوية وكذلك توفير نظام إزالة الجسيمات.

تقنيات التجديد غير الحراري تستخدم كثيراً عند استخدام الكربون كوسط للإستعادة (Recovery Medium) . يستخدم تجديد البخار في استخدامات مجال البخار المتضمنة التدفق النظيف نسبياً للمواد العضوية المتطايرة. الاستعادة من تدفق التجديد يمكن تنفيذه بالتكثيف يليه التقطير للمواد المتطايرة. يمكن أحياناً استثمار تأثير الرقم الهيدروجيني علي الإذابة للتأثير في عملية التجديد والتنشيط. فمثلاً، يمكن إمتصاص الفينول من الماء تحت الظروف الحامضية ويسبب طاقة الامتصاص المنخفضة كثيراً للفينولات، فإن التخلص من الادمصاص (Desorbed) للإستعادة تحت الظروف القلوية.

الفصل السابع

التقطير

Distillation

7

١. مقدمة:

التقطير هي العملية المستخدمة كثيراً في الصناعات الكيماوية والبترولية، نظم التقطير تتراوح ما بين البسيطة ذات الدفعة الواحدة إلي الوحدات ذات أبراج التقطير المتعددة.

التقطير هو عملية فصل المواد الأكثر تطايراً من المواد الأقل تطايراً بعملية التبخير والتكثيف. في المصطلحات الهندسية، يعتبر فصل السائل من الصلب أنه يتبخر، ومصطلح التقطير يكون معكوساً لفصل إثنين أو أكثر من السوائل بالتبخير والتكثيف. زيادة الصعوبة والتكاليف المتعلقة بالتخلص من المواد الكيماوية مع ارتفاع أسعار المواد الخام قد جعل من التقطير عملية جيدة لاستعادة المذيبات العضوية من تدفقات المخلفات والتى بخلاف ذلك سوف يتم التخلص منها، نقاء المنتج لأى مستوي مطلوب يمكن الحصول عليه نظرياً بالتقطير.

٢. المبادئ العامة للتقطير:

أساسيات التقطير تشمل استخدام الحرارة لخليط السائل، تبخير جزء من الخليط، وإزالة الحرارة من الجزء المتبخر. البخار المكثف الناتج يسمي المقطر (Distillate)، يكون غني بالمكونات المتطايرة، والمتبقي في القاع الذى لم يتبخر يكون غنياً بالمكونات الأقل تطايراً. معظم عمليات التقطير التجارية تتضمن شكل المراحل المتعددة للحصول علي زيادة إثراء مقارنة باستخدام عملية التبخير والتكثيف الفردية.

في التقطير البسيط تستخدم مرحلة اتزان واحدة للحصول علي الفصل المطلوب، والعملية يمكن أن تكون ذات الدفعة الواحدة أو المستمرة. التقطير المستمر البسيط (والذى يسمي كذلك التقطير الوميضي (Flash Distillation) له تغذية مستمرة إلي مرحلة الاتزان. حيث كلا من السائل والبخار الخارج من المرحلة يكونا في حالة إتزان، التقطير الوميضي يستخدم في التطبيقات حيث يكون فصل الخام. فصل المكون هو تقطير بسيط ويكون محدوداً بقيود تقسيم الديناميكا الحرارية لذلك فإن المراحل المتعددة يجب أن تستخدم لزيادة كفاءة الفصل.

المراحل المتعددة (Multiple Staging) في تصميم العامود يتم الحصول عليه بعودة جزء من المكثف فوق رأس الأبخرة نحو قمة العامود، بذا مسبباً إلتصاق هذا السائل المعكوس مع الأبخرة الصاعدة . المستخدم عادة هو إما عامود الحشو أو عامود الصواني لتوفير تداخل بين السائل والغاز للانتقال الحراري. درجة فصل المكون لشكل النظام يعتمد علي ظروف التشغيل، وعدد المراحل، وكمية مادة الانعكاس المعادة (Reflux).

٣. وصف عملية التقطير:

التقطير يمكن أن يتم بطريقتين وهما طريقة الدفعات (Batch) والطريقة المستمرة.

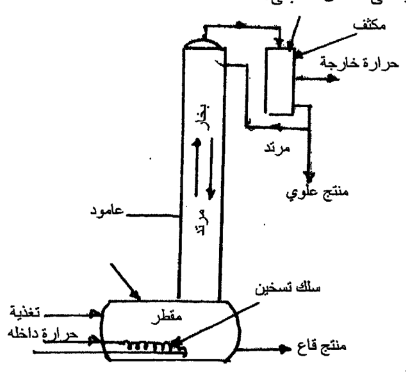
التقطير (التبايني) علي دفعات (Batch (Differential) Distillation)

تتكون معدة التقطير علي دفعات من وعاء يتم تسخينه (المقطر) ، مكثف لتكثيف البخار الصاعد، ومجمع (ضروري عند استخدام الارتداد (Reflux)) والعديد من أوعية الاستقبال لجمع المنتجات من القمة ومن القاع. الاستخدام يتضمن شحن دفعة من التغذية إلي المقطر يلي ذلك غلي خليط التغذية. تدفقات الأبخرة العلوية يتم تكثيفها وجمعها في وعاء استقبال مناسب، الانعكاس أو الارتداد والذى هو عبارة عن عودة بعض المكثف إلي المقطر، يمكن أن يستخدم أو لا يستخدم ، طبقاً لمكونات المنتج المطلوبة. إستخدام نظام تقطير الدفعة البسيط يكون عادة لعمليات الفصل الأولية حيث المنتجات تكون محتجزة لعملية فصل ثانية في وقت لاحق.

في معظم عمليات التقطير على دفعات، فإن مكونات المنتجات العلوية والسفلية تتغير مع استمرار التقطير. في عدم وجود الارتداد (Reflux) أو عند نسبة ارتداد ثابتة، فإن المنتج العلوي سوف يصبح مع استمرار التقطير غني في المحتوى من المنتجات الأقل تطايراً، بينما المتبقي، المنتج السفلي يصبح فقيراً في المكونات الأكثر تطايراً. لذلك، فإنه أما مكونات المنتج العلوية أو مكونات المنتجات السفلية قد يملي الحد الذى يتم به تنفيذ عملية التقطير.

للحصول علي منتجات خلال مجال محدود للمكونات، فإنه يمكن إستخدام التقطير علي دفعات مع التقطير. مكونات هذا النظام في الشكل (٧/١) وهي الوعاء، عامود التقطير، المكثف، المجزئ (Splitter) لعودة جزء من المقطر كمرتد، وواحد أو أكثر من أوعية الاستقبال للمنتج. في التشغيل، يتم شحن دفعة تغذية عند القمة، ووضع النظام في حالة ثبات تحت حالات الارتداد الكلي (Total Reflux) بمجرد الحصول علي حالة الثبات، إزالة بعض من المنتج العلوي (هذا الجزء لا يتم إعادته إلي العامود كمرتد) تبدأ. يمكن الحصول علي بعض التحكم لمكونات المنتج العلوي من خلال ضبط المناسب لنسبة المرتد مع تقدم التقطير. طبقاً لكل من (Perry And Chilton) يوضح أسلوبين للعمل (١) ثبات نسبة

المرتد مع تغير مكونات العلوي. (٢) ثبات مكونات العلوي مع تغير نسبة المرتـــد. فـــي الطريقة الأولي، يتم التقطير عند نسبة ارتداد ثابتة وسبق تعيينها حتـــي الوصـــول إلـــي متوسط مكونات المقطر بالمقدار المطلوب. عند هذه النقطة، يتم تحويل المنتج العلوي إلي وعاء استقبال آخر، ويتم سحب قطفة (Cut) متوسطة حتي وصول السائل المتبقـــي فـــي الوعاء المكونات المطلوبة. الطريقة الثانية، ثبات المكونات العلويـــة يمكـــن اســـتمراره بالزيادة المستمرة لنسبة المرتد مع تقدم الدورة (Run). مع نقطة الاقتراب مـــن الإرتـــداد الكلي (Total Reflux) فإن العلوي يتم تحويله إلي وعاء استقبال مختلف، وخفـــض نـــسبة المرتد. القطفة المتوسطة يتم عندئذ جمعها (كما في الحالـــة الأولـــي) للحـــصول علـــي المكونات المطلوبة فى السائل المتبقى.

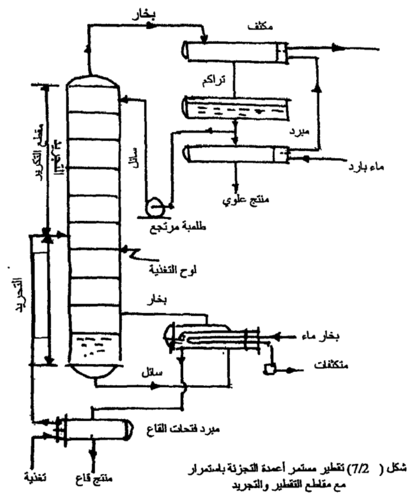


شكل(7/1) التقطير المرحلي . مقطر بعامود تجزئه

التقطير المستمر: (Continuous Distillation)

التقطير المستمر شكل (٧/٢) يتضمن التغذية المستمرة للتدفقات في عامود تقطير تم تصميمه جيداً. تدفق الغذاء (سائل ، بخار، أو خليط) تتم تغذيته إلي العامود الذى يحتوي ألواح أو حشو ومصمم لتوفير الالتصاق المحكم بين البخار والسائل. الحشو يستخدم فقط في المعدة ذات القدرة الصغيرة. في حالة استخدام تدفق غذاء واحد فإن مجموعة الألواح (Cas Cade) فوق نقطة دخول الغذاء تسمي مقطع التكرير أو التقـــويم (Enriching Section)

للعامود. الدرجات (Cas Cade) أسفل مرحلة التغذية تسمي مقطع التجريد (Stripping). البخار الصاعد خلال مقطع التكرير للعامود يتم غسيله بالسائل لإزالة المكونات الأقل تطايراً ، بينما السائل في مقطع التجريد للعامود يتم تجريده من المكونات الأكثر تطايراً بالبخار الصاعد في ذلك المقطع. يستخدم المكثف لتكثيف البخار العلوي الذى يخرج من مقطع التكرير للعامود. جزء من هذا المكثف يتم سحبه باستمرار كمنتج علوي، بينما الباقي من المكثف تتم عودته إلي العامود كمرتد. عند قاع العامود يتم جمع السائل الذى يترك مقطع التجريد في إعادة الغليان (Reboiler)، حيث يتم تسخينه لإنتاج بخار الماء الذى يعود إلي العامود، جزء السائل الذى لم يتبخر والعائد إلي العامود يتم سحبه باستمرار كمنتج القاع.



شكل (7/2) تقطير مستمر أعمدة التجزئة باستمرار مع مقاطع التقطير والتجريد

٤. حدود التقطير:

أ. المعدات وقيود الأستخدام:

التقطير هو عملية معقدة إلي حد ما مع وجود عدد من المحددات نحو جدواها،

(١)- المعدات والأجهزة المستخدمة في التقطير تُعد ضخمة نسبياً حيث قد يصل الارتفاع حتي ٦٠ متر ويمكن أن تغطي مساحة ضخمة.

(٢)- المعدات مكلفة.

(٣)- معدات التقطير عادة معقدة ويلزم عمالة عالية الكفاءة لتشغيلها.

(٤)- هذه التقنية مستهلكة للطاقة.

ب. ملاءمة الاستخدام لأنواع المخلفات:

يوجد العديد من القيود لخصائص المخلفات الطبيعية والكيميائية التي يمكن معالجتها بالتقطير. أحد تلك القيود هو أن التغذية لعامود التقطير المستمر يجب أن يكون مائع حر التدفق ذو محتوى مهمل من المواد الصلبة. المواد الصلبة يمكنها حدوث إنسداد وترسيبات داخل العامود. في حالة وجود مواد صلبة في مادة المخلفات أو سوائل عالية اللزوجة فإنه يلزم عمل بعض عمليات الإعداد المسبق. ولكن توجد بعض السوائل حرة التدفق التي لا يمكن أن تعالج بالتقطير، وهذه تشمل (Organic Peroxides ,Organics) وبعض المخلفات غير العضوية). كذلك فإن التغذية بالمواد التي تميل إلي التبلر يمكن كذلك أن تسبب صعوبة في الشكل (التشغيل تدفقات المخلفات الخطره حيث إزالة وإستعادة المواد المتطايرة بالتقطير.

تكون مناسبة هي السوائل العضوية، بما فيها المذيبات العضوية، المواد العضوية المهلجنة. المخلفات الصناعية التى يمكن تداولها بالتقطير تشمل الآتي:

- مخلفات الطلاء الكهربي المحتوية علي مكونات عضوية- عادة المذيبات يتم تبخيرها والأبخرة العضوية تقطيرها.
- المخلفات المائية المحتوية علي الفينول.
- مخلفات (Poly Urethane) المحتوية علي ميثيلين كلورايد.
- خليط Ethyl Benzene – Styrene.
- مخلفات المذيبات عادة خليط يحتوي الكيتونز، الكحولات، الأروماتيك.
- مخلفات زيوت التزليق.
- المخلفات المحتوية علي (Butyl Acetate) المنتج من المضادات الحيوية.

ج. المحافظة علي مكونات المنتج وتدفق التغذية:

كما هو متوقع التقطير المستمر ليس مناسباً للمخلفات ذات المتغيرات الكبيرة في المكونات. هذا بسبب تعقيدات العملية (استجابة برج التقطير للتغيرات في مكونات تدفقات التغذية بما يحافظ علي المكونات المطلوبة للمنتجات العلوية والسفلية).

تصميمات التقطير علي دفعات تستخدم أحياناً فــي الحــالات حيــث الخلــيط ذو محتويات متغيره كثيراً يلزم تقطيرها. كما ذكر سابقاً فإنه يجب مراعاة نــسبة الارتــداد (نسبة الارتداد) للتحكم في مكونات المنتج العلوي. بالإضافة إلي أن شحنة وحدة الدفعات قد تكون ذات محتوى عالي من المواد الصلبة أو قد تحتوي علي القار أو الراتنجات التي يمكن أن تسبب الانسداد. مثل تلك المواد ترسب في الوعاء ويتم إزالتها بعد نهاية العملية.

لاستخدام معين يتم دراسة الاختبار بين الطريقة المستمرة والتي علي دفعات توجد حالات كثيرة حيث يكون التقطير علي دفعات مفضلاً ولكن يكون من الصعب اســتمرار المحافظة علي مكونات المنتجات عند مستوي ثابت.

التقطير علي دفعات يفضل حيث:

١. التغير الكبير في مكونات شحنة الغذاء.
٢. الغذاء يحتوي علي كميات كبيرة من المواد الصلبة والتي يمكن أن تــسبب انسداد أو ترسيبات في حالة الوحدة التى تعمل باستمرار .
٣. يكون المطلوب أحياناً البدء والايقاف الكثير بسبب الامداد غيــر المنــتظم بالغذاء.

٥. اعتبارات التصميم للعملية:

في عمليات التقطير، عدد الألواح أو المراحل المطلوبة لعملية فصل معينة يتوقــف علي معدل الارتداد (Reflux Rate). مع زيادة الارتداد، فإن عدد المراحل المطلوبة يقــل. نسبة الارتداد اللانهائية تكون مطلوبة عند أدني عدد من المراحل، عدد المراحل اللانهائية يكون مطلوباً عند أدني ارتداد مطلوب لتأثير الفصل، أفضل عملية ستكون من الواضــح بين هذين الحدين.

مع زيادة معدل الارتداد ، فإن عدد المراحل المطلوبة يقل، بما ينتج عنه انخفــاض في التكلفة للعامود، حتي أن قطر العامود يجب أن يزيد لاستمرار هبــوط مقبــول فــي الضغط مع الزيادة في تدفق البخار. ولكن مع زيادة الارتداد يزداد بالتناســب متطلبــات بخار إعادة الغليان، البخار هو أكبر تكلفة تشغيل حيث يمثل ٥٠%.

في نظام التقطير، مع انخفاض نسبة الارتداد حيث المحافظة علــي درجــة ثابتــه لفصل المكون، فإنه توجد مواءمة ما بين زيــادة الاســتثمارات الرأســمالية (أى زيــادة الصواني أو المراحل المطلوبة) وانخفاض تكاليف البخار وماء التبريد.

٦. اختيار عناصر المعدة:

أ. غلاف العامود: (Column Shell)

غلاف عامود التقطير يمكن تصميمه إما في الشكل حـر الوقـوف أو أن يكـون محمولا بواسطة منشأ من الصلب. العامود ذات التحميل الذاتي يكون اقتصادي. تـصنيع العامود يكون قطعة واحدة (بدون فلنجات الغلاف) وذلك لكونه اقتصادي مقارنة بفلنجات الغلاف ، بالإضافة إلي سهولة الإنشاء والتخلص من مصادر التسرب . معالجة المخلفات الخطره قد يحتاج إلي فلنجة لتسهيل النظافة.

تم تصنيع أعمدة بأقطار تزيد عن واحد متر. تم وضع التحشية قبل نقـل العـامود بقطر ٥١ سم أو أقل حيث يستخدم تحشية(Packing) من الشبك المعدني. الأعمدة الأكبر يتم تحشيتها في الموقع لمنع دمج التحشية عند النقل.

توجد متطلبات إضافية والتي تشمل رصيف الاقتراب، سلالم التوصيل للأعمدة حرة الانشاء.

أ- داخل العامود (Column Internals)

(١) تجهيزات الصانية (Tray Devices)

توجد خمسة أنواع أساسية من صواني التقطير هي:

المنخل (Seive)، المحبس (Valve)، غطاء الفقاعة (Bubble Cap)، التدفق المـزدوج (Double-Flow) ، صواني الإعاقة (Baffle Trays).

كل منهم له مزاياه الخاصة واستخداماته المفضلة، كل من صواني المنخل والمحبس عادة توصف لأبراج الصواني (Tray Towers).

التصميم الهيدروليكي للصانية عامل هام جداً. حد الأداء العلوي عموماً يحكم بنقطة الطفو، رغم أنه في بعض الحالات أن السحب (مع البخار المتقلب (Entrainment).

يمكنه أن يعيق الأداء. السحب يقلل من التدرجات في التركيز لأن بعـض الـسائل يتدفق إلي أعلا العامود، وبذا يخفض الكفاءة . كذلك فإن العامود يمكن أن يغمر بواسطة الدعم القادم من أسفل. الصواني تملأ والضغوط تزداد عندما يكون القادم من أسفل (Down Comer) غير قادر علي تداول كل السائل المستهدف. يمكن أن يحدث ذلك مع السائل الذى يزيد بغزارة . الغمر يصاحبه خفض كبير في ضغط الصواني وفواصل صـغيرة بـين الصواني.

الحد السفلي لعمل الصانية يتصف بزيادة نزيف السائل من صانية إلي التالية.

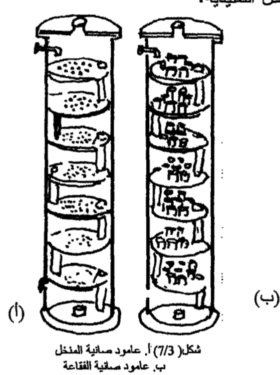
ليس كما في حالة الانتقال إلي أعلا للسائل خلال السحب مع البخار.(Entrainment)، فإن تدفق نزيف السائل يكون في الاتجاه العادي، ويمكن قبول كميات كبيرة قبل أن تتأثر كفاءة العامود كثيراً. مع انخفاض معدل البخر، فإنه يتم الوصول إلي نقطة حيث يكون كل السائل ينزف ولا يوجد عازل سائل علي الصانية. هذا يعرف بنقطة التخزين (Dump Point) والتي دونها يوجد انخفاض شديد في الكفاءة.

- صانية المنخل: (Sieve Tray)

صانية المنخل شكل (٣/٧-أ) هي تكلفة رخيصة السعر والتي تتكون من لوح مثقب والذى عادة يكون له ثقوب بقطر من ٠,٥ إلي ٢,٥سم، وماسورة سحب سفلي (Down Comer) وهدار خروج. (Outlet Weir). رغم أنه غير مكلف ، فإنه في حالة التصميم الجيد يمكن مقارنته بأنواع الصواني الأخرى بالنسبة لإمكانيات السائل والبخار، الانخفاض في الضغط والكفاءة، ولكن مرونته متدنية مقارنة كتلك لصواني المحبس وفقاعة الغطاء، وأحياناً يكون غير مقبول للتدفقات المنخفضة للسائل عند تقليل النزيف.

* صانية التدفق المزدوج: (Double Flow Tray)

صانية التدفق المزدوج هي صانية المنخل ذو مساحة الثقب العالية بدون ماسورة نازلة للتصريف السفلي (Down Comer). السائل المتدفق إلي أسفل يمر خلال نفس الثقوب مثل البخار الصاعد. نظراً لعدم استخدام ماسورة التصريف السفلي ثبات سعر الصانية يكون أقل عن صانية المنخل التقليدية.



شكل (7/3) أ. عامود صانية المنخل
ب. عامود صانية الفقاعة

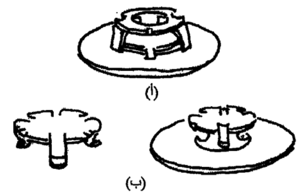
* صانية المحبس: **Valve Tray**

الأنواع الحديثة لصواني المحبس شكل (٧/٤) توفر المميزات الآتية:

- الإنتاجية والكفاءة يمكن أن تصل إلي مستوي صواني المنخل وفقاعة الغطاء.
- مرونة عالية جداً يمكن الحصول عليها مع سهولة الحصول علي نسبة الرجوع السفلي (turn Down Ratio) تزيد ٤:١ بدون حدوث انخفاض كبير في الضغط عند نهاية مجال العمل.
- تصميمات محبس خاصة مع فتحات ذات الشكل الفنشوري متاحة للمهام المتضمنة انخفاض قليل في الضغط.
- رغم التكلفة العالية قليلاً مقارنة بصانية المنخل فإن صانية المحبس إقتصادية جداً.

صانية غطاء الفقاعة Bubble-Cap Tray)

صواني غطاء الفقاعة شكل (٧/٣-ب) نادر استخدامها حالياً وهي مناسبة للتدفقات المنخفضة للسائل.



شكل(7/4) المحابس المستخدمة في أعمدة صانية المحبس
(أ) محبس مرحلتين خاص بغطاء خفيف لفتحة للقفل الكامل
(ب) اثنين من المحابس تفيد في كل أنواع الخدمة

صانية الإعاقة: (Baffle Tray)

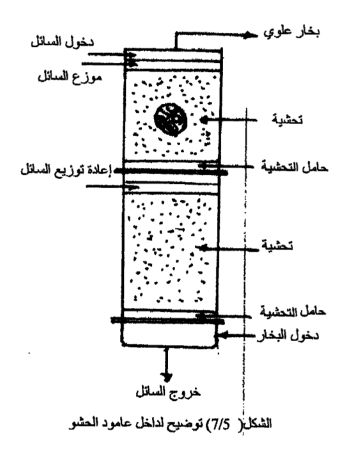
السائل يتدفق أسفل عامود صانية الإعاقة وذلك بالدفق (Flashing) من صانية إلي أخرى التالية السفلية، الأبخرة أو الغازات ترتفع خلال تلك الستارة من رش السائل. رغم ضعف كفاءة هذه الصانية فإنها مفيدة في معالجة تدفقات المخلفات وذلك عندما يحتوي السائل علي جزء كبير من المواد الصلبة.

(٢)– حشو العامود: (Column Packing)

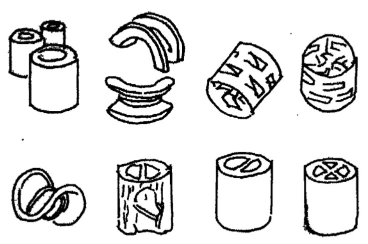
الحشو هو الطريقة الاقتصادية لالتصاق تدفقات السائل و الغاز فى أعمدة التقطيـــر، وخاصة للأعمدة ذات القطر الصغير. معظم الحشو يمكن شراؤه بالقدم المكعب، بالإضافة إلي أن التصميم الميكانيكي وتصنيع عامود الحشو يعتبر بسيطاً إلي حد ما شكل (٧/٥).

الحشو محدود في استخدامات معالجة المخلفات بسبب ميله للترسيبات وضعف أدائه عند التدفقات المنخفضة للسائل أو عند زيادة قطر العامود بسبب مشاكل توزيع السائل.

الحشو الأكثر استخداماً هو الذى يتم استخدامه ووضعه عشوائياً مثل حلقات راشيخ، شكل (٥–٧) حلقات الكورة، قفاز السيراميك شكل (٧/٦) .



الشكل(7/5) توضيح لداخل عامود الحشو



شكل (7/6) أنواع التحشية المستخدمة في اعمدة الحشو

بينما مواد التحشية من البلاستيك لها ميزة مقاومة التآكل، إلا أن القدرة علي البلـــل الذاتي تكون أحياناً ضعيفة، وخاصة في النظم المائية، وهذا يزيد إلي حد كبير الارتفـــاع للوح مقارنة بالتحشية من السيراميك. أن استخدام شبكة النسيج السلكي أصبحت ذات بلل ذلك بسبب الخاصية الشعرية. وهذا يساعد في التوزيع الجيد للسائل مع تدفق السائل خلال التحشيه في شكل متعرج. في حالة الاستخدام الجيد فإن التحشية يمكن أن توفر الارتفـــاع المكافئ للوح في المجال من ٣٠ إلي ٦٠ سم. وهذا يساعد علي خفض ارتفاع العامود.

الأجهزة: Instrumentation

أحد أهم المتطلبات الهامة لأي نظام تقطير هو القدرة علـــي اســـتمرار المكونـــات العلوية والسفلية صحيحة من العامود بواسطة التحكم الجيد وتجهيزاته. التحكم الجيد يمكن تحقيقه باستخدام نظم التحكم الهوائية أو الإليكترونية.

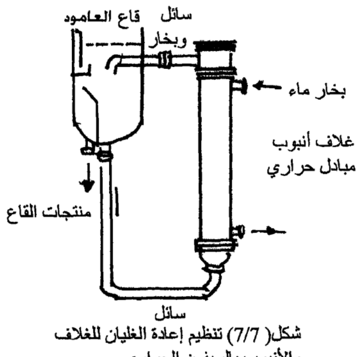
<u>إعادة الغليان: (Raboiler)</u>

رغم وجود الكثير من أنواع غلايات إعادة الغليان فإن النوع من الغلاف والأنبوب بطريقة السيفون الحرارى هو المستخدم غالباً. الغليان خلال الأنابيب الرأسية للمبادل تنتج دوران للسائل وبالتالى عدم الحاجة إلي طلمبة النظام موضح في الشكل (٧/٧).

<u>المكثف: (Condenser)</u>

حيث أن معظم مكثفات عامود التقطير تكون من نوع الغلاف والأنبوب، فإن لـــدى المصمم الاختيار للتكثيف إما علي جانب الغلاف أو علي جانب الأنبوب، ولكـــن يفـــضل التكثيف علي جانب الغلاف، حيث أى مياه تبريد علي جانب الأنبوب يمكـــن إزالـــة أى

ترسيبات بسهولة.علي الجانب الآخر التكثيف علي جانب الأنبوب يمكن أن يكون مفيداً حيث خصائص السائل تملي استخدام مادة أكثر تكلفة، سامة . في تلك الحـــالة يمكـــن خفض التكلفة باستخدام غلاف من الصلب الكربوني.



شكل (7/7) تنظيم إعادة الغليان للغلاف
والأنبوب بالسيفون الحراري

الفصل الثامن

تقنيات الاستعادة الإليكتروليتية

Electrolytic Recovery Techniques

8

١. مقدمة:

تستخدم تقنيات الاستعادة الإليكتروليتية لاستعادة المعادن من مياه الشطف (Rinse Waters). تلك المعادن يجب أن يتم إزالتها أو استعادتها من التدفقات قبل التخلص منها إما طبقاً للمعايير البيئية أو لاستعادة المعدن لقيمته الاقتصادية.

تقنيات الاستعادة الإليكتروليتية مبنية علي تفاعل الأكسدة- الاختزال الذى يحدث علي سطح الأقطاب الموصلة (الكاثود والآنود). يتم غمر الأقطاب في الوسط الكيميائي تحت تأثير الجهد الكهربي المستخدم. عند الكاثود يحدث اختزال لأيون المعدن إلي الحالة المعدنية. في نفس الوقت يمكن أن يصعد عند الآنود منتجات غازية مثل الأكسجين ، الهيدروجين أو النيتروجين. الغازات المنتجة عند الآنود تتوقف علي المكونات الكيماوية للوسط الكيماوي.

الأنواع المذابة مثل السيانيد تتأكسد عند الآنود.

المعدة المستخدمة في العملية تتكون من:

١. المفاعل الكهروكيميائي المحتوي علي الأقطاب.

٢. نظام تنفيث للغاز.

٣. طلمبات تدوير.

٤. مصدر للطاقة.

بعد وصول التغطية المعدنية أو الترسيب عند الكاثود السمك المطلوب، فإن المعدن يمكن إزالته وإعادة استخدامه أو بيعه، في صناعة الطلاء الكهربي، كمثال، فإن المعدن الذى تم استعادته والذى يكون نقياً يتم إما عودته إلي حوض الطلاء، أو الاستخدام الكاثود المغطي بالمعدن كآنود في حوض الطلاء المعدني.

لقد استخدمت تقنيات الإستعادة في استعادة النحاس، النيكل، الزنك، الفضة، الألومنيوم، الذهب، ومعادن ثقيلة أخرى، العملية يمكن أن تتحمل نفقاتها لمدة حوالى عام عند استعادة معادن ثمينة مثل الذهب.

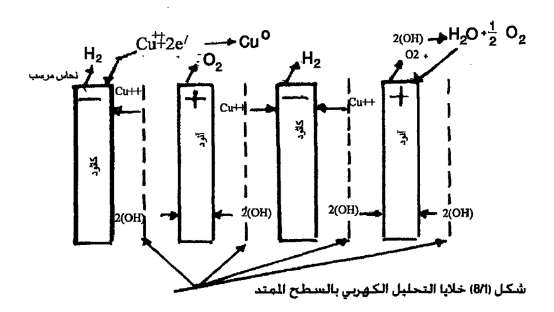
٢. وصف العملية : (Description)

التفاعل الكهروكيميائي التقليدي يتكون من أقطاب (Electrodes)، تجهيزات مصاحبة مثل طلمبات التدوير، ومصدر للطاقة. تصنع الكاثودات من الصلب المقاوم بعرض ١٥٠ مليمتر تقريباً، حيث ترسب عليه المعدن المستهدف استعادته. مع وصـــول التغطيـــة أو ترسيب المعادن السمك الكافي (٦ مليمتر) (٠,١٥ بوصة) فإنه يمكن إزالة المعدن المرسب وعموماً يتم إعادة استخدامه أو بيعه، كاثود الصلب المقاوم المغطي بالمعدن يمكن عندئـــذ استخدامه كاثود في أحواض الطلاء المعدني. وهذه هي الطريقة المستخدمة في الصناعات الكهروكيميائية. حوض الاستعادة الإليكتروليتي يتم تصميمه عادة لإنتاج معدلات تـــدفق عاليه في قناة ضيقة.

حوض الاستعادة التقليدي يكون عالي الكفاءة عند التركيز العالي وليس عند التركيز المنخفض بسبب الحالات الحدية لانتقال المادة. نتيجة لذلك، فـــإن تجهيـــزات الاســـتعادة الإليكتروليتية، تم تطويرها وإتاحتها تجارياً، تلك التجهيزات أو الخلايا قد تكون في شكل طبقة مدمجة أو طبقة تميؤ، الخلايا ذات الأقطـــاب الملفوفـــة حلزونيـــاً أو الخلايـــا ذات الأقطاب الاسطوانية الدوارة. أحد مثل تلك التجهيزة المتقدمة الإليكتروليتية للاستعادة هو نظام الاستعادة بالتحليل الكهربـــي للـــسطح الممتـــد (ESE)(Extended Surface Recovery System) هذا النظام ليس مثل تجهيزات الاستعادة التقليدية إستعادته للمعدن أفـــضل عنـــد التركيزات المنخفضة مقارنة بالتركيزات العالية. ولكن، آلية إزالة المعدن هي أساساً مثل الأنواع التقليدية.

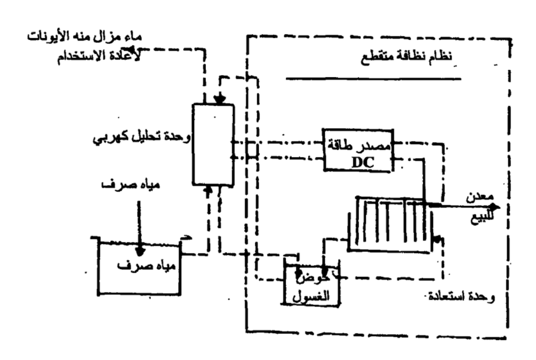
في خلية (ESE) الحلزونية هي ذات بناء في شكل الساندوتش، والتى تحتوى علـــي كاثود منتفش (Fluffy)، عازل مسامي، آنود من مادة في شكل الشبكة وعازل آخر، مـــادة الكاثود عادة تكون منخل من شعيرات الصلب المقاوم المنسوج. ولكن مادة الآنود والكاثود قد تتغير طبقاً للتدفق المطلوب معالجته. الكاثود، مادة العازل، والآنود يتم تـــشكيلهم فـــي شكل ساندوتش واللف (Rolled) في شكل الحلزوني ووضعها في أنبوب. بناء مـــن هـــذه الخلية ينتج بناء مفتوح جداً وله حجم فراغات بنسبة ٩٣-٩٥ %، والذى يـــوفر مقاومـــة ضعيفة لتدفق السائل.

عدد من الخلايا يمكن رصه في عدد من المجموعات بحيث أنه يمكن استعادة جزء كبير من المعادن الملوثة من تدفقات السائل. المحلول المطلوب معالجته يتم ضخه عند قمة المجموعة (Module) ويتدفق إلي أسفل خلال الخلايا، حيث المعادن يتم ترســـيبها علـــي الكاثود، الشكل (٨/١) يوضح هذه العملية وذلك في حالة التدفقات المحتوية علي النحاس.



شكل (8/1) خلايا التحليل الكهربي بالسطح الممتد

التفاعل يحدث باستمرار مع ضخ السائل خلال مختلف الخلايا في مجموعات الخلايا. الشكل (٨/٢) يوضح إمكانية وضع نظام الاستعادة هذا في خط الطلاء المعدني. المعدن المتراكم علي الكاثود عادة يتم تجريده بتدور حامض منظف خلال الخلية.



شكل (8/2) تطبيق التحليل الكهربي بالسطح الممتد

تجهزه إستعادة الإليكتروليتية أخرى متقدمة هي المفاعل عالي المساحة السطحية (HSA-High Surface Area Reactor) . هذا المفاعل يمكن استخدامه لمعالجة تدفقات الطلاء المعدني أو أى تدفقات أخرى محتوية علي معادن. الكاثود يحصل علي مساحة سطحية عالية باحتواء عدد كبير من حصائر شعيرة الكربون. تلك الحصائر تجمع المواد من إنسكاب حوض المقطر خلال الاستخدام عند توقف عملية الطلاء المعدني، فإن محاليل الحوض يتم سحبها من الحوض إلي قسم منفصل للمفاعل حيث يزال المعدن من الكاثود بواسطة عملية كهروكيميائية وأحياناً بواسطة عملية كيميائية.

تجهيزات استعادة إليكتروليتية متقدمة أخرى،مثل مفاعلات طبقة التميؤ الكهروكيميائية، متاحة تجارياً لإزالة واستعادة المعادن من المحاليل المخففة، هذه العملية تجعل الاستعادة من التدفقات المخففة مفضلة اقتصادياً، الخلية الكهروكيميائية تتكون من أقطاب الشبك المعدني المتمدد ذو الثقوب المتساوية (Apertured Expanded Metal Mesh) مغمورة في طبقة من حبيبات الزجاج الصغيرة. الطبقة تتميأ إلي حوالي ضعف عمقها المدموك يضخ مياه الشطف إلي أعلا خلال موزع وخلال الطبقة. حبيبات الزجاج تحك باستمرار سطح القطب، بذا، إحضار له محلول طازج عند نقص تركيز الأيون في المحلول قرب السطح . تزال الأقطاب علي فترات منتظمة لإزالة المعادن التي تم استعادتها. هذا النوع من المفاعل الكهروكيميائي يستخدم لاستعادة الذهب والفضة، الكادميوم، النيكل، النحاس والزنك في كثير من المنشآت.

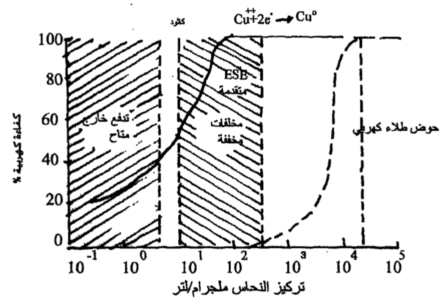
٣ـ اعتبارات التصميم:

أ– القيود الطبيعية:

المعايير ذات التأثير علي استعادة المعادن باستخدام الوسائل الكهروكيميائية هي التركيز الأولي للمعدن، امداد الطاقة، وخواص الأقطاب . تلك المعايير تتداخل كالآتي:

كما سبق الاشارة إليه، الاستعادة الإليكتروليتية التقليدية تكون جيدة فقط عند التركيز العالي للمعدن، لذلك تم تطوير معدة حديثة للاستعادة الإليكتروليتية. المشكلة الرئيسية نحو إستخدام الاستعادة الإليكتروليتية التقليدية للماء المخفف هي استقطاب الكاثود. في مثل هذا النظام، نظراً لترسيب المعدن علي القطب ، فإن طبقة المحلول التالية للقطب التي تفتقر للمعادن تكون طبقة استقطاب التي توفر المقاومة العالية لتحرك المعدن نحو القطب. شدة استقطاب الكاثود يمكن أن يؤدي إلي ترسيبات ذات نوعية ضعيفة وسوداء، ومسحوقية، ومساحات محروقة، التي يمكن أن تنمو عبر الأقطاب وخارج الخلية. هذه المشكلة عموماً

تقلل كفاءة القطب، حيث تستخدم الكهرباء لتحليل المياه وتكون غاز الهيدروجين بدلاً من الطلاء المعدني. يمكن حل هذه المشكلة بتقليب المحلول ، إستخدام كثافة تيار منخفضة، أقطاب ذات مساحة سطحية عالية، أو، كما في طبقات التميؤ، يجعل القطب ملتصقا مع التدفقات الطازجة الداخلة. تأثير تركيز المعدن (باستخدام النحاس كمثال) علي الكفاءة الكهربية موضح في الشكل (٨/٣).



شكل (٨/٣) تأثير التركيز علي الكفاءة الكهربية في اختزال المعادن

ESE = التحليل الكهربي بالسطح الممتد

٤. نتائج من دراسات حالة:

تم استعادة القصدير والفضة كهروكيميائياً من مياه الشطف باستخدام الطرق التقليدية . باستخدام مساحة كاثود ٤,١ متر مربع (٤٥ قدم مربع) وكثافة تيار من ٥ إلي ٨٠ أمبير/القدم المربع ومعدل تدفق ١,٢ جالون في الساعة (٠,٠٠٥ متر مكعب / الساعة) فإن كفاءة الاستعادة للقصدير من ٩٧ إلي ٩٩% ولكن كفاءة التيار كانت ٧٠% بالنسبة للفضة كانت كفاءة الاستعادة ٩٩,٨% . في هذه الحالة كان معدل التدفق ٠,٠٠٣ متر مكعب في الساعة (٠,٨ جالون / ساعة) مع مساحة كاثود ٣,١٥ متر مربع (٣٥ قدم مربع) ، وكثافة التيار من ٣-٥ أمبير/القدم المربع. كانت كفاءة التيار من ٢٥-٥٠%.

الكاثود مصنوع من شعيرة الكربون وله نسبة عالية ما بين المساحة السطحية إلي الحجم وهذا المفاعل أمكنه استعادة ٩٩,٩% من المعادن في تدفقات الصوف. كما أمكن لهذا المفاعل التدمير والأكسدة الكهربية للسيانيد إلي دون حد الاكتشاف.

الفصـــل التاسع

التحلل بالماء

Hydrolysis

9

١. مقدمة:

العديد من الكيماويات يتفاعل مع الماء. بعض التفاعلات تكون مصاحبة لتوليد الحرارة أو أحجام كبيرة من الغاز أو إنتاج حدود قصوي للرقم الهيدروجيني (pH) أو مع مجموع أى من تلك أو كلها. كثير من الكيماويات تحتفظ بهذه الصفات عندما تصبح من المخلفات. أنه ليس مجدياً استخدام التخلص الأرضي المباشر لتلك المواد التى تتفاعل مع الماء حيث قد تشتعل، أو تنفجر/ أو تنتج غازات سامة أو حالات شديدة الحموضة أو القلوية إما خلال عملية التخلص الأرضي أو لاحقاً في الردم الأرضي. لذلك، فإنه يجب التخلص من تلك الخواص النشطة كلما أمكن ذلك مثل التخلص النهائي من المادة. بعض البدائل المتاحة لعمل ذلك هو الحرق المحكم ، الحرق في الحفر المكشوفة، الإنفجار والتفاعل الكيماوي. ليست كل المواد التى تتفاعل بشكل سئ مع الماء يمكن خرقها وفي حالة إمكان ذلك فإنه دائماً يكون غير مفضلاً. التفاعل الكيميائي بتحلل الماء هو طريقة جيدة لإزالة تلك الخواص الخطره.

٢. الاستخدام:

التحلل بالماء عملية إزالة التفاعلية من المواد العضوية وغير العضوية في الغاز، السائل، أو المجال الصلب. التقسيم العام للكيماويات النشطة المستهدفة هي كالآتي:

Metal Alkoxides (Sodium Methoxide).
Metal Amides (Sodium Amide).
Carbides (Calcium Carbide).
Cyanates (Methyliso Cyanate).
Halides (Benzoyl Chloride)Al Chloride.
Hydrides (Lithium Aluminum Hydride).
Oxyhalides (Phosphorus Oxybronide).
Reactive Metals (Potassium).
Silanes (Trichloromethy Lsilane).
Sulfides (Phosphorus Pentasulfide).

تلك المواد تعطي فكرة عن أنواع المركبات التي يمكن إدارتها بتحلل الماء. وهذا لا يعني أن تلك الكيماويات يمكن معالجتها فقط بالتحلل بالماء أو أن التحلل بالماء هو دائماً أفضل طريقة.

ولكن التحلل بالماء يمكن إبعاد خواص النشاط التفاعلي بنجاح لتلك المواد.

التقنية تمكن مخلفات خطره معينة من أن يتم تداولها بأمان والذي يصعب إدارتها بخلاف ذلك. تلك المخلفات (من التدفقات) تشمل:

- الإيروسولات (تحتوى علي غازات دفع قابلة للاشتعال مثل البروبين تحت الضغط).
- الإسطوانة أو الزجاجات (المحتوية علي غازات مضغوطة مثل الفوسجين).
- بطاريات معينة (محتوية علي مواد نشطة مثل معدن الليثيوم، مادة ثيونيل كلورايد).
- كيماويات معملية (نوعيات كثيرة من الكيماويات ذات التفاعلية مع الماء في أوعية زجاجية أو معدنية).

الكيمياء: (Chemistry)

العديد من التفاعلات بالكيماويات مع الماء يتم وصفه كالآتي:

1- Metal Alkoxides: Sodium Methoxide (Water Causes Ignition).

$$NaOCH_3 + H_2O \rightarrow NaOH + CH_3OH$$

يتفاعل صوديوم ميثوكسايد مع الماء لإنتاج أيدروكسيد صوديوم وميثانول. أيدروكسيد الصوديوم ينتج محلول عالي الرقم الهيدروجيني (pH) الكاوي والعدواني.

الميثانول قابل للاشتعال وسام. التفاعل عالي الإنتاج الحراري.

2. Metal Amides: Lithium Amide (يشتعل في الحال عند الالتصاق بالماء)

$$LiNH_2 + H_2O \rightarrow LiOH + NH_3$$

هذا التفاعل ينتج أيدروكسيد الليثيوم مع تصاعد غاز الأمونيا، المحلول قلوي وعدواني، والأمونيا ذات رائحة نفاذه. التفاعل عالي الإنتاجية للحرارة وعادة يصاحبه لهب.

3. Carbides: Calcium Carbide. (ينتج غاز الإسيتيلين عند الإلتصاق مع الماء)

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(COH)_2 + C_2H_2$$

كلا من أيدروكسيد الكالسيوم وغاز الأسيتيلين هما منتجات هذا التفاعل. أيدروكسيد الكالسيوم قبل الذوبان في الماء وينتج محلول قلوي- غاز الاسيتيلين عالي القابلية للاشتعال ويكون مخالط متفجرة مع الهواء من خلال مجال كبير من التركيزات.

4. Cyanates: Methyl isocyanate.

ذلك المركب شديد السمية وينتج محلول ميثيل أمين وكربونات. تحت ظروف التحلل المائي العادية لا ينتج حامض الكربونيك. يظل الميثيل أمين في المحلول وينتج حالات قلوية :

$$CH_3NCO + 2H_2O \rightarrow CH_3NH_2 + H_2CO_3$$

5- Halides: Aluminium Trichloride

$$AlCl_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3HCL$$

هذا التفاعل ينتج أيدروكسيد الألومنيوم وحامض الهيدروكلوريك. الحامض ينتج محاليل ذات رقم هيدروجيني منخفض (pH) والتى تكون شديدة العدوانية والسمية.

6. Hydrides: Lithium Aluminum Hydride.

$$LiALH_4 + 4H_2O \rightarrow LiOH + Al(OH)_3 + 4H_2$$

المركب يتفاعل بعنف مع الماء وينتج أيدروكسيدات الليثيوم والألومنيوم وكذلك غاز الهيدروجين العادي. الأيدروكسيدات تنتج محاليل عدوانية وغاز الهيدروجين يمكن أن يكون خليط متفجر في الهواء. هذا التفاعل عادة يصاحبه لهب وانفجار.

7. Oxyhalides: Phosphorous Oxybromide.

$$POBr_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 3HBr$$

يتفاعل أوكسي بروميد الفوسفور مع الماء لإنتاج حامض الفورسفوريك وغاز بروميد الهيدروجين. بعض من الغاز يذوب في المحلول لتكوين حامض الهيدروبرميك شديد العدوانية، بروميد الهيدروجين شديد السمية.

هذا التفاعل عالي الإنتاجية للحرارة.

8. Alkali Metals: Potasium

$$2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2$$

المعادن القلوية مثل البوتاسيوم تتفاعل بعنف وقوة مع الماء وتنتج إيدروكسيد البوتاسيوم الكاوى العدواني وغاز الهيدروجين القابل للاشتعال والمتفجر هذا التفاعل عادة ييصاحبه لهب وانفجار. عند احتراق البوتاسيوم فإنه ينتج أبخرة كثيفة بيضاء سامة من الأكسيد.

9. Silanes: Trichloromethyl silane.

$$CH_3CL_3Si + 3H_2O \rightarrow CH_3Si(OH)_3 + 3HCL$$

التحلل بالماء للتراى كلوروميثيل سيلين ينتج حامض الهيدروكلوريك وميثيل سيلانول (Methysilanol) . السيلانول (Silanol) غير مستقر ويتفاعل بعد ذلك إلي سيلوكزين (Siloxane) (Si-O-Si).

السيلوكزين يرسب خلال التفاعل. كلوريد الهيدروجين ينتج محاليل ذات رقم هيدروجيني منخفض (pH) والتي تتكون شديدة العدوانية والسمية.

10. Sulfides: Phosphorus Pentasulfide.

$$P_2S_5 + 5H_2O \rightarrow P_2O_5 + 5H_2S$$

خامس كبريتيد الفوسفور ينتج كبريتيد الهيدروجين، الغاز ذو الرائحة المنفرة والسام وذلك عند الالتصاق مع الماء، وكذلك مع مركبات الفوسفور النشطة مع الماء مثل خامس أكسيد الفوسفور. في وجود رطوبة زائدة فإن خامس أكسيد الفوسفور يتحلل ثانياً بالماء لإنتاج الفوسفات (Phosphate). تلك التفاعلات عاليه الإنتاج للحرارة.

التعليق:

من تلك التفاعلات من الواضح أن تلك الكيماويات في وجود الماء يمكنها إنتاج ظروف غير مرغوبة بشدة، مثل أحجام كبيرة من الغازات القابلة للاشتعال، المتفجرة، السامة، و/أو محاليل أو سوائل شديدة العدوانية يسبب الحالات القصوي للرقم الهيدروجيني (pH) بين الحموضة والقلوية. في حالات كثيرة يمكن إنتاج كميات كبيرة من الحرارة. لا توجد مثل تلك الحالات في التخلص الارضي أو في الظروف غير المحكمة.

ولكن تفاعل التحلل المائي المحكم يمكن أن يبعد تلك الخواص ويجعل المادة آمنه بالنسبة للمعالجة التالية أو التخلص الأرضي.

٣. التقنية : (Technology)

أ. المبادئ:

تكنولوجيا التحلل المائي مبنية علي حقيقة أن الماء تحت ظروف محكمة ، يخفف بأمان من تفاعل ونشاط عناصر كيماوية معينة ومركبات، حيث المكونات الناتجة يمكن تداولها بأمان. الأمثلة السابقة للتفاعلات الكيماوية توضح كيف أن الكيماويات شديدة الخطورة مثل معدن البوتاسيوم وآميد الليثيوم يمكن أن تتفاعل لإنتاج مواد أقل خطورة. في العملية، يمكن إنتاج محاليل ذات رقم هيدوجيني مرتفع أو منخفض وكذلك غازات سامة وقابلة للاشتعال. الغازات الصاعدة يجب أن يتم تداولها بحرص والرقم الهيدروجيني للمحاليل يجب أن يتم ضبطه إلي القيم المتعادلة ليكون آمناً عند المعالجة في وحدة معالجة الصرف. أي مواد صلبه يتم ترشيحها من المحلول يمكن إرسالها إلي الردم الأرضي.

المخطط (٩/١) يوضح المجالات المختلفة للجمع والتداول.

نظراً لأن الكثير من المركبات الكيماوية تتفاعل بعنف مع الماء، حتي في الظروف العادية وبكميات صغيرة نسبياً ، فإنه يكون من الضروري تخفيف عملية التحلل المـــائي بإحكام وسط التفاعل، الرقم الهيدروجيني، الكيماء، درجة الحرارة، ومعدل التدفق. يكون من الضروري دائماً إحكام معدل الإضافة للمركب النشط.

تأمين الأفراد، البيئة والمعدة وهو مبدأ رئيسي. معرفة كيماء أي تفاعل يوفر عمل إجراءات التأمين اللازمة – من المهم إحكام تلك التفاعلات التي:

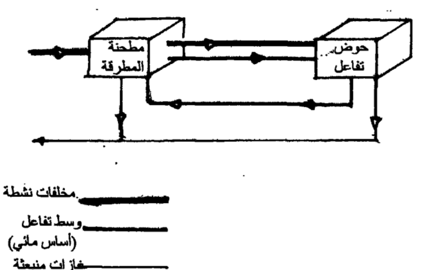
(١) تنتج أحجام كبيرة من الغازات المتفجرة.

(٢) التي تنتج طاقة حرارية عالية.

(٣) تنتج رقم هيدروجيني عالي الحموضة أو عالي القلوية.

(٤) ذو جهود أكسدة– إختزال عالية.

يجب مراعاة التوافق الكيماوي دائماً عند معالجة المخاليط.



شكل (9/1) مخطط لمعالجة المخلفات النشطة

الكربيدات : دراسة حالة: Carbides (Casestudy)

لدراسة تلك النقاط يلزم مراجعة بعض الأعمال لتمكين التفاعل الآمـــن للكربيـــدات بواسطة التحلل المائي. الكربيدات تتفاعل مع الماء بدرجات مختلفة.

$$(1)\ Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

$$(2)\ CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

$$(3)\ Na_2C_2 + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + C_2H_2$$

BaC لا تفاعل

لا تفاعل SiC

ثلاث من مركبات الكربيد تلك (الألومنيوم ، الكالسيوم، الصوديوم) تتفاعل مع الماء واثنين (الباريوم والسليكون) لا يتفاعلا. المجموعة رقم (٢)،(٣) تنتج اسيتلين (C_2H_2) والمجموعة رقم (١) تنتج الميثان. كلا الغازين لهما خاصية القابلية العالية للاشتعال والانفجار، مسببين مشاكل كبيرة في حالة الانطلاق في الردم الأرضي. في حالتنا هذه سيكون كربيد الكالسيوم هو المثال:

من التفاعل رقم (٢) يمكن ملاحظة أن كربيد الكالسيوم يتفاعل مع الماء لإنتاج أيدروكسيد الكالسيوم والأسيتيلين . الايدوركسيد الذى هو قليل الذوبان في الماء ينتج محلول قلوي، وحيث معظم المركب يرسب. الأسيتيلين ينطلق كغاز.

معدل التفاعل للكربيدات قد يتأثر بعوامل كثيرة تشمل:

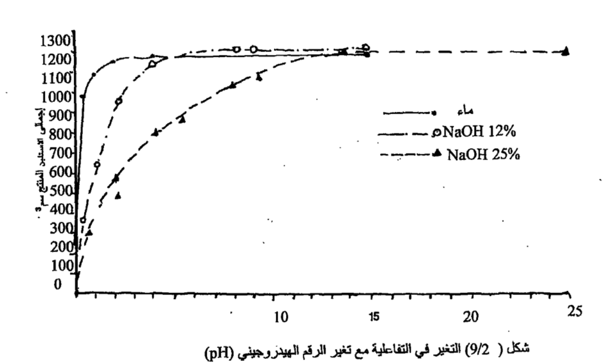
- الكاتأيون للكربيد (مثل الليثيوم، الكالسيوم، الألومنيوم، السيليكون).
- الشكل الطبيعي للكربيد (مسحوق، حبيبات، كتل).
- ظروف التخزين.
- درجة حرارة التفاعل.
- الرقم الهيدروجيني لمجال التفاعل.

كربيد الكالسيوم المنتج الطازج يكون باللون الرمادي الغامق إلي الأسود ويكون في الشكل الصلب الذى يتغير في شكل وحجم الحبيبات ما بين المسحوق الدقيق إلي الكتل الضخمة. مسحوق كربيد الكالسيوم الطازج ينتج الحجم، من غاز الأسيتيلين أسرع كثيراً عن الوزن المساوي من حبيبات كربيدالكالسيوم الطازج. كلا المادتين تنتج نفس الحجم من الغاز.

عند التخزين غير الجيد فإن اللون يتغير إلي الأسمر الضارب إلي الاصفرار، هذا يبين أن مادة السطح تفاعلت مع رطوبة الجو لإنتاج الأيدروكسيد.

الرقم الهيدروجيني للمحلول يعتبر عاملاً هاماً. هذا تم توضيحه بالإشارة إلي تفاعلات نفس المادة في ثلاث مجالات، مياه المدينة، محاليل أيدروكسيد الصوديوم بتركيزات ١٢%، ٢٥% الشكل (٩/٢). من الواضح أنه مع زيادة تركيز المحلول القلوي كلما كان تقدم التفاعل بطيئاً. واقعياً كل الاسيتيلين يتم انطلاقه . هذا يبين أنه تحت حالات الإختبار، يكون التفاعل تاماً. في ماء المدينة يتم توليد كل الأسيتيلين في ٣ دقائق الأولي، بينما في محلول ٢٥% أيدروكسيد الصوديوم يحدث فقط نصف التفاعل في ذلك الوقت.

من المهم تفهم نشاط التفاعل حيث يمكن حدوث حالات خطره أثناء المعالجة التـي يمكن أن يكون من الصعب إحكامها. فمثلاً، في أى من عملية التغذية المستمرة، أو علـي دفعات فإن كميات من الكربيد الذى لم يتفاعل قد تتفاعل في توقيت واحد، حيـث ينـتج أحجام ضخمة من غاز الأستيلين. إنه ليس من الأمان افتراض أن الكربيد يتحلل بالمـاء ويكتمل التفاعل في ٣ دقائق تحت كل الظروف. لذلك يجب عمل الاختبار المناسب.



شكل (9/2) التغير في التفاعلية مع تغير الرقم الهيدروجيني (pH)

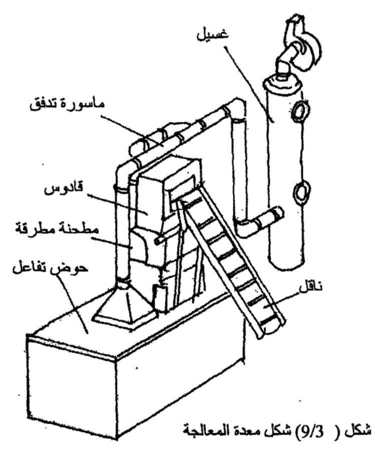
وصف العملية:

طبقاً للمادة اللازم معالجتها،فإنه يتم تحضير المحلول المائي المناسب (عادة قلـوي ذو رقم هيدروجيني أكبر من ١٠,٥) ووضعه في خزان المفاعل شكل (٣/ ٩).

يتم تدوير المحلول هذا خلال مطحنة المطرقة (Hammer Mill) عادة بمعدل ٦٠ متر مكعب في الساعة (٢٥٠ جالون في الدقيقة) (يتم ضبط المعدل طبقاً للتفاعل المقترح) ثـم العودة إلي حوض التفاعل. يتم إدخال مادة التفاعل إلي مطحنة المطرقة بواسطة ناقـل أو قادوس، في مطحنة المطرقة، تتفاعل ثم تتصرف إلي حوض التفاعل. نظراً لأن كيميـاء وسط التفاعل تتغير باستمرار مع إضافة مواد التفاعل، لذلك يلزم عمل إجراءات ضـبط الرقم الهيدروجيني (pH).

المواد الصلبة المتفاعلة وأحجام صغيرة من السوائل المتفاعلة يتم عادة استقبالهم في شكل أوعية زجاجية، أو معدنية أو في شكل أكياس من البلاستيك. تلك يتم تغذيتها يـدوياً

إلي الناقل شكل (٩/٣) والذى يؤدي إلي مطحنة المطرقة. المطارق الدوارة تفتح الإحتواء لتعريض المحتويات، والتى تبدأ فى الحال فى التفاعل مع المحلول المائى الدوار.



شكل (9/3) شكل معدة المعالجة

مواد التفاعل والإحتواء يظلان في مطحنة المطرقة حتي وصول الحجم الطبيعي لها قد انخفض إلي أقل من ١٢ مليمتر ($\frac{1}{2}$بوصة). عند الوصول إلى ذلك، تمر المادة خلال المصبعة الحديدية (Grid) فى مطحنة المطرقة إلي حوض التفاعل. عادة، التفاعل يـذهب إلي الإكتمال في مطحنة المطرقة، ولكن، أى مادة لم تتفاعل والتى مرت إلـي حـوض التفاعل تستمر في التفاعل في الحوض. المواد الصلبة والسوائل التي تنتج خلال العمليـة تظل في حوض التفاعل.

أى غازات منتجة في التفاعل يتم جمعها من مطحنة المطرقة، حـوض التفاعـل، وحجرة التفاعل، ويتم تمريرها خلال نظام غسيل مصمم لازالة الجسيمات ، حيـث مـن المناسب، التفاعل مع المواد المنتجة (مثل الوسط القلوي للغسيل لإزالة الضباب الحامضي والغسيل الحامضي لإزالة الأمونيا).

عند تشبع وسط التفاعل في الحوض يتم ترشيح الجزء المائي وارساله إلي معالجة مياه الصرف، المجال الصلب المكون من الزجاج والقطع المعدنيـــة وقطـــع البلاســـتيك والأملاح المرسبة والمواد غير المتفاعلة يتم نقله إلي الردم الأرضي.

وصف المعدة:

يتم وضع المعدة في غرفة خاصة مصممة لتداول الانفجارات. الجدران تكون مـــن الخرسانة المسلحة بالصلب حتي الأرض ومربوطة مع بعضها لتكوين صندوق قـــوي ذو خمسة أجناب، الجانب السادس، السقف، يتم تصميمه ليرتفع في حالة حدوث انفجار . لا يسمح للأفراد في هذه الغرفة عند معالجة المادة.

أثناء المعالجة تظل حجرة المعالجة عند ضغط سالب نسبة إلي باقي المكونات وذلك لخفض خطورة تعرض الأشخاص إلي الغازات المنتجة خلال المعالجة وضمان أن كـــل الغازات المولدة تمر خلال وحدة الغسيل ((Scrubber) مثل خروجها من الوحدة. يتم سحب الهواء من الغرفة وحدة الغسيل شكل (٣/ ٩)، والذى يكون محمـــلاً بمحلـــول التـــدوير المناسب للمادة الجارى معالجتها.

يتم تحميل المخلفات النشطة يدوياً إلي ناقل ذو سرعة واحدة. الناقل يمر خلال فتحة صغيرة في أحد الحوائط لغرفة التفاعل. التآكل ينقل المادة إلي مطحنة المطرقـــة خـــلال مجرى منحدر (Chute) صغير، المطارق والدوار من الصلب المسبوك وجسم المطحنـــة من الصلب. المطارق تدور بمعدل ١٨٠٠ لفة في الدقيقة وتدار بواسطة دوار كهربي قدره ١٠٠ حصان.

حوض التفاعل الصندوقي له سعة ٥ متر مكعب (١٣٠٠ جالون) . الحوض مصنع من الصلب الكربوني بسمك جدار ٩,٥ مليمتر وأرضية بسمك ١٣ مليمتر. الحوائط تكون مغطاة من الداخل ومن الخارج بطلاء من الأيبوكسي لخفض التآكل والبري للمادة.

أوعية تجميع الغاز وأجهزة الغسيل تصنع مـــن الراتنجـــات المـــسلحة بالـــصوف الزجاجي الطلمبات تكون مقاومة للإنفجار.

الفصــــل العاشر

التبادل الآيوني

Ion Exchange



١. مقدمة:

التبادل الآيوني نادراً ما يمثل البديل للتخلص من المخلفات الخطـــره، نظـــراً لأن العملية تولد مخلفات كيماوية والتي يلزم لها معالجة تالية. دوره هو خفض مقدار المشكلة بتحويل المخلفات الخطره إلي الشكل الذى يمكن به استعادة استخدامها ، تاركاً مادة أقـــل سمية في مكانها أو لتسهيل التخلص النهائي بخفض التدفق الهيدروليكي للتدفقات الحاملـــة للمادة السامة.

ولكن التبادل الآيوني أداة مؤثرة لمعالجة المخلفات المائية الخطرة. ولقد اســـتخدم التبادل الآيوني لما يزيد عن ٥٠ عاماً للحصول علي مياه عالية النقاء للإستخدامات مثـــل مياه التعويض للغلاية، وهو طريقة مناسبة لإزالة السمية من تدفقات مياه الصرف الحاملة لمستويات منخفضة نسبياً من ملوثات المعادن الثقيلة مثل تلك المنتجة من صناعة الطلاء الكهربي. المياه المنقاه يمكن عندئذ صرفها وأحياناً تدويرها. الملوثات تزال من الـــراتنج بالتنشيط الكيميائي باستخدام الأحماض، أو القلويات، عادة في الشكل الذى يتم به إعـــادة استخدامها. كما استخدم التبادل الأيوني في تنقية المحاليل الكيماوية المركزة مثـــل تلـــك السوائل المستخدمة في معالجة سطح الصلب (Steel – Pickle). بعـــد المعالجـــة بالتبـــادل الأيوني، المركز المنقي يمكن تدويره للعملية.

٢. ملاءمة الاستخدام للتقنية:

رغم أن التبادل الأيوني أصبح مقبولا كطريقة قياسية لتنقية المياه كما في حالة مياه التغذية للغلاية، مياه الاستخدام في المنتجات الدوائية، وصناعة شبه الموصـــلات، فـــإن استخدامه الهام هو في معالجة المخلفات الخطرة. التبادل الأيوني لـــيس كمثـــل عمليـــات الفصل الأخرى مثل التبخير والتناضح العكسي، التي تزيل المياه من المواد الملوثة، فـــإن التبادل الأيوني عادة يزيل الملوثات من الماء. نظراً لأن الملوثات يكون عادة موجوداً في تركيزات صغيرة، فإن التبادل الأيوني، يكون أحياناً أكثر كفاءة في معالجة تدفقات كبيرة من المخلفات الخطره المخففة عن الكثير من العمليات الأخرى. كذلك فإن له القدرة علي تنقية وتركيز الملوثات. بعض المبادلات تكون إنتقائية لمعادن معينـــة ويمكنهـــا إزالـــة تركيزات منخفضة للمعدن السام من مياه الصرف ذات المستوي العالي من المعدن غيـــر

السام مثل الصوديوم أو الكالسيوم. أكبر استخدام للتبادل الآيوني هو معالجة المخلفات غير العضوية.

٣. وصف التقنية:

راتنجات التبادل الآيوني يمكن وصفها ببساطة كمادة صلبة، أحماض غير مذابة أو قلويات غير مذابة يمكنها الدخول في التفاعلات الكيماوية كمثيلاتها من الأحماض المعدنية أو العضوية.

بناء بوليمرات الراتنج:

رغم استخدام العديد من البلمرات الراتنجية في تخليق الـراتنج إلا أن الراتنجـات العادية هي ذات الأساس من البولي إستيرين. (Polystyrene- Based) . يستخدم داى فينيل بنزين (Divinyl Benzene DVB) كعامل تشابك مع الإستيرين.

وظيفة الراتنج: Resin

إنها المجموعات الوظيفية التي تساهم في تفاعلات التبادل الأيوني، يوجد نوعين من راتنجات التبادل الأيوني الكاتآيون والآن أيون، والتى تنقسم إلي تقسيمات فرعية:

المبادلات الكاتآيونية : Cation Exchangers

راتنجات كاتأيون الحامض القوي ذات مجموعات حامض السلفونيك.

تلك تبادل الكاتأيونات خلال كل مجال الرقم الهيدروجيني (pH). مـشابه لحـامض الكبريتيك فإنها لا تحتجز الهيدروجين بإحكام ولذا يكون من الصعب إلي حد ما التنـشيط والتجديد بالحامض، عادة يلزم عدة مرات الجرعة النظرية أو المكافئـة مـن الحـامض لتحويلهم ثانياً شكل الهيدروجين بعد الاستنفاذ. فمثلاً ، راتنجات التبادل بكاتأيون الحامض القوي يمكنها إزالة المعادن السامة مثل النحاس من مياه الصرف بتبادل الهيدروجين مـع النحاس طبقاً للتفاعل رقم (١).

$$Cu^{++} + 2RH \rightarrow R_2Cu + 2H^{+}$$

التبادل الآيوني عملية عكسية، حيث يمكن إزالة النحاس مـن الـراتنج بالتنـشيط والتجديد باستخدام حامض معدني مركز نسبياً (تركيـز حـوالى ١٠%) مثـل حـامض الكبريتيك أو حامض الهيدروكلوريك، طبقاً للتفاعل رقم (٢)، وذلك محلول أكثر تركيـزاً للنحاس. في بعض الحالات يمكن تدوير المحلول المركز للمعدن المنتج بواسطة التنشيط.

$$R_2Cu + 2H^{+} \rightarrow Cu^{++} + 2RH$$

الراتنجات لها انجذاب عالي لبعض الأيونات عن الأخرى . عموماً، راتنجات الحامض القوي تفضل الكاتأيونات ذات الشحنات الأيونية الأعلي في المحلول، (And Larger Hydrated Radii).

جدول (١٠/١) انجذاب راتنجات كاتأيون الحامض القوي لمختلف الكاتأيونات:

- أحادى التكافؤ : $H < Na < NH_4 < K < Cu < Ag$
- ثنائي التكافؤ : $Zn < Cu < Cd < Ni < Ca < Hg < Pb < Fe < Mg < Mn$
- ثلاثي التكافؤ: $Al < Fe$

راتنجات الحامض الضعيف ذات مجموعة حامض الكربوكسيليك: وهي تشبة حامض الخليك (Acetic Acid) حيث تتحلل سريعاً بأيونات الهيدروجين. نتيجة لذلك، فإنها تتجدد بسهولة بكميات مكافئة تقريباً من الحامض، ولكنها لا تعمل عند رقم هيدروجيني أقل من ٤.

راتنجات التغليف (Chelating Resins):

تلك تشبة إل حد كبير راتنجات الحامض الضعيف. راتنجات التغليف التقليدية تستخدم (Iminodiacetate Functionality). الظاهرة الأساسية لتلك الراتنجات هي أنها تبدي درجة عالية من الإنتقائية للكثير من المعادن السامة مثل النحاس، الزئبق، النيكل، والرصاص.

معاملات الإنتقائية لمختلف المعادن علي راتنجات إمينوداى أستيت موضحة في الجدول (٢/ ١٠). معاملات الإنتقائية هي مقياس كمي للتفضيل النسبي للراتنج لمختلف الأيونات. الأداء البطئ نسبياً لراتنجات التغليف يحتم استخدام معدلات تدفق منخفضة. كذلك فإن راتنجات التغليف أكثر تكلفة عن باقي الراتنجات. السلبية الرئيسية لراتنجات التغليف المستخدمة (Picoly Lamine) تم تطوير أدائها. تلك الراتنجات شديدة الإنتقاء للنحاس وتعمل عند رقم هيدورجينى منخفض حتي واحد أو أقل. الراتنجات ذات شق وظيفي (Thiol) لها قوة انجذاب شديدة للزئبق ومعادن أخرى مثل الرصاص ، الفضة، النحاس ، الكادميوم.

جدول (١٠/٢) انتقائية راتنج التغليف (pH=4):

الآيون	معامل الانتقائية	الأيون	معامل الانتقائية
Hg^{++}	٢٨٨٠	Cd^{++}	١٥
Cu^{++}	٢٣٠٠	Co^{++}	٦٫٧
Pb^{++}	١٢٠٠	Fe^{++}	٤٫٠
Ni^{++}	٥٧	Mn^{++}	١٫٢
Zn^{++}	١٥	Ca^{++}	١٫٠

المبادلات الآن آيونية: (Anion Exchangers)

راتنجات الآن آيون شديد القلوية لها مجموعات أمونيـوم رباعيـة (Quaternary) والتى تشبه أيدروكسيد الصوديوم، لا تتحلل بسرعة بأيونات الأيدروكسيد. نتيجة لـذلك، فإنها تعمل خلال كل مجال الرقم الهيدروجيني ولكن تتطلب زيادة من القلوي القوي (عادة أيدروكسيد الصوديوم) للتنشيط والتجديد، راتنجات القلوي القـوي قـادرة علـي إزالـة الأحماض طبقاً للتفاعل (٣) وكذلك إطلاق الأملاح كما في التفاعل رقم (٤).

$$ROH + HCL \rightarrow RCL + H_2O \qquad (3)$$

$$ROH + NaCL \rightarrow RCL + NaOH$$

بخلاف خواصها في التبادل الأيوني، فإن راتنجات آن أيون القلوي القوي لها ميل قوي لامتصاص الأحماض القوية، لذلك، يتم عمل تفرقة بين التبادل الحقيقي للآن أيون مع الحامض كما في المعادلة (٣) وإمتصاص الحامض طبقـاً للظـاهرة المعروفـة (Acid Retardation) أى إعاقة الحامض. في عملية إعاقة الحامض يتم امتـصاص الأحمـاض القوية من الكبريتيك، والكلورودريك، النيتريك بواسطة الراتنج وذلك ببـساطة بواسـطة الماء. ولحسن الحظ فإن أملاح المعدن لا تمتص إلي نفس الحد مثل الأحماض لذلك فإنـه يمكن فصل الأحماض من الأملاح. الصعوبة في استخدام هذه العملية هو في تقليل كميـة المياه المستخدمة في إزالة الامتصاص (Desorbing) للحامض من الراتنج .

راتنجات الآن أيون ضعيف القلوية : (Weak-Base Anion Resins)

ذات أداء مجموعات أمين (Amine) رباعية التي تسلك مثل أيدروكسيد الأمونيـوم، حيث تتحلل سريعاً بالأيدروكسيد ، بما ينتج عنه كفاءة تجديد وتنـشيط عاليـه. وسـلبية راتنجات القلوي الضعيف هو أنها تعمل فقط تحت الظروف الحامضية وليست قادرة علي إطلاق الاملاح.

اعتبارات التصميم:

رغم أنه من الممكن إجراء تفاعلات التبادل الأيوني بطريقة الدفعات في أحـواض مجهزة بقلاب، إلا أنه عموماً تكون الكفاءة أعلا لاستخدام الراتنج في أعمدة رأسية، حيث يتم فيها تثبيت الراتنج. عادة يتم تنشيط وتجديد الراتنج في مكانه إما يدوياً أو آليـاً. تـم تطوير نظم التبادل الآيوني المستمرة، ولكن بسبب التكلفـة العاليـة والتعقيـدات، فـإن استخدامها تم فقط لاستخدام المعادن الأولية الضخمة (أى المناجم).

يوجد العديد من أنواع التبادل الآيوني بالطبقة الثابتة بتصميمات أعمـدة مختلفـة لمعالجة المخلفات الخطره، بصفة عامة، يمكن تقسيم تلك إلي أربع أقسام: التدفق الموازى،

التدفق المعاكس، الطبقة القصيرة والطبقة المختلطة. تصميمات طبقة التميؤ المتحركة متاحة ولكنها مكلفة جداً ومعقدة لاستخدامات معظم المخلفات الخطره.

أ. التدفق الموازى: (Co Current)

رغم أن التدفق الموازى بالطبقة الثابتة هو التصميم الأقل كفاءة إلا أنه الأقل تكلفة. الميزة الرئيسية هي البساطة في التشغيل. وأكبر استخدام لهذه الطريقة هو إزالة العسر عن المياه.

الخطوات التالية تستخدم في دورة التبادل الأيوني بالتدفق الموازي:

(١) الخدمة : (Service)

الأيونات الملوثة تزال عادة من الطبقة خلال خطوة الخدمة بمرور المحلول إلي أسفل خلال عامود الراتنج، والذى يكون مملوءاً لثلثيه بالراتنج إلي ارتفاع من ٦٠ إلي ١٥٠ سم(٢٤ إلي ٦٠ بوصة). تستمر الخدمة حتي وصول تسرب الآيون المطلوب إزالته إلي مستوي غير مقبول. معدلات تدفق الخدمة تتراوح من ٨ إلي ٤٠ أحجام الطبقة في الساعة.

(٢) الغسيل العكسي: (Back Wash)

خلال تلك الخطوة ، يتم مرور المياه إلي أعلا خلال العامود بتدفق يكفي لتميؤ طبقة الراتنج بنسبة ٥٠ إلي ١٠٠. هذا يعمل علي إعادة تقسيم الراتنج، وعدم حدوث قنوات (Channeling) وإزالة أي مواد صلبة عالقة التي يمكن أن يكون قد تم ترشيحها علي طبقة الراتنج أثناء الخدمة.

(٣) التجديد أو التنشيط: (Regeneration)

يتم ذلك من خلال مرور محلول مخفف (١ إلي ٥ عياري) من الحامض (للكاتأيون) أو القلوي (للآأيون) إلي أسفل خلال العامود.

(٤) الإزاحة والشطف: (Displacement and Rinse)

تتم إزاحة مواد التنشيط الزائدة من العامود بالماء بمعدل تدفق بطئ. يلي ذلك ، يتم شطف الراتنج بالماء عند تدفق عالى لإزالة الآثار الأخيرة للكيماويات من الراتنج.

ب- التدفق المعاكس: Counter Current

طريقة التدفق المعاكس تستخدم تدفق الخدمة في اتجاه معاكس للتنشيط. هذا يوفر امتصاص أعلا وكفاءات تنشيط أعلا وإنتاج مخلفات كيماوية أقل ومنتجات تم استعادتها

مركزه عند التنشيط. تلك الظواهر تجعله مناسباً لاستخدامات مياه الصرف. مميزات هذا النظام في أن المحلول المطلوب من الطبقة. والعكس يحدث عند التنشيط.

الاعتبار الهام في تصميم نظم التدفق المعاكس هو طريقة منع التميؤ للراتنج خلال التدفق. ولكن تم تطوير العديد من التقنيات للتغلب علي هذه المشكلة.

ج- الطبقة المختلطة : Mixed Bed

في نظام الطبقة المختلطة يتم وضع نوعين من الراتنجات في عامود واحد وتلك تكون عادة خليط من كاتأيون حامض قوي وآن أيون قلوي قوي. عند مرور الماء خلال العامود، يحدث تقريباً إزالة كاملة للأيونات، ذلك لأن الأيونات في المحلول تكون معرضة بالتبادل للالتصاقات العديدة مع أماكن التبادل الكاتأيوني والأن أيوني. الطبقات المختلطة مفيدة جداً لإنتاج تدفقات خارجة عالية النقاء، رغم أن التنشيط ليس كفؤاً، بعد دورة الخدمة، يتم فصل الراتنج بالغسيل العكسي، نظراً لأن راتنجات التبادل الآن أيوني لها كثافة أقل من راتنجات التبادل الكاتأيوني فإنه يحدث فصل هيدروليكي إلي طبقتين، بما يمكن التجديد التالي لكل راتنج علي حدة. التقليب بالهواء يخلط الراتنجات، بالتبادل يمكن إزالة الراتنج من العامود وتنشيطه خارجياً.

التحكم:

يمكن التحكم في دورة التشغيل يدوياً وآلياً. التحكم الكهروكيميائي العادى باستخدام أجهزة التوقيت (Timers). التحكم في منسوب السائل، التحكم في التدفق ... إلخ.

مواد الإنشاء:

الإعتبار الهام في التصميم هو اختيار مادة الإنشاء بالنسبة للأوعية، الأنابيب، المحابس، نظم التحكم لمقاومة العدوانية للكيماويات. ولحسن الحظ التبادل الأيوني يتم عند درجة حرارة الغرفة لذلك فإنه يمكن استخدام مواد البلاستيك مثل (PVC). أوعية الضغط عادة تكون من الصلب المبطن بالمطاط.

٤ـ الإستخدامات:

*** مخلفات الطلاء الكهربي:**

أحد الصناعات المزعجة بسبب مشاكل التخلص من المخلفات الخطره هي صناعة الطلاء الكهربي. يتم إنتاج كميات كبيرة من مياه الشطف المحملة بالمعادن الثقيلة وانسكابات محاليل الطلاء وذلك بطريقة روتينية. وقد كان ذلك أكبر مجال لاستخدام تقنيات التبادل الأيوني لمعالجة المخلفات الخطره.

إستعادة حامض الكروميك من مياه شطف الطلاء المعدني:

عند إزالة الأجزاء التي تم طلاءها من حوض الطلاء بالكروم، فإن طبقة حامض الكروميك (إليكتروليت الطلاء) يجب أن يتم شطفها وغسيلها.

إستعادة حامض الكروميك مثال جيد لاستخدام التبادل الأيوني لتنقية وتركيز المخلفات ، حيث يتم تحويلها إلي منتج ذو قيمة.

مياه الشطف تحتوي عدة مئات من المليجرام/لتر من حامض الكروميك، يتم ضخه خلال مبادل كاتأيوني الحامضي القوي في شكل هيدروجين لإزالة الملوثات المعدنية (يرمز لها بالرمز M^{+++}) مثل الكروم والحديد ثلاثي التكافؤ. هذا ضروري لتجنب ترسيب الإيدروكسيدات المعدنية في الطبقة التالية للتبادل الأيوني. التبادل يحدث طبقاً للتفاعل رقم (٥).

$$3RH + M^{+++} \rightarrow R_3M + 3H^+$$

مع الاستنفاذ يتم إعادة تجديد الراتنج الكاتأيوني بحامض الكبريتيك، بعد ذلك يتم توجيه مياه الشطف محامض الكروميك التي تم إزالة كاتأيوناتها خلال راتنج التبادل الآن آيوني في شكل الأيدروكسيد لإزالة الكروميت. التدفق الخارج من التبادل الآنأيوني ستكون مياه خالية من الأيونات (Deionized) والتي يتم تدويرها إلي حوض الشطف النهائي.

إمتصاص الكروميت يحدث طبقاً للمعادلة (٦).

$$2ROH + H_2CrO_4 \rightarrow R_2CrO_4 + 2H_2O \qquad (6)$$

مع الاستنفاذ يتم تجديد وتنشيط المبادل الآنأيوني بأيدروكسيد الصوديوم المخفف، منتجا داى كروميت الصوديوم طبقاً للمعادلة (٧).

$$R_2CrO_4 + 2NaOH \rightarrow 2ROH + Na_2CrO_4 \qquad (7)$$

كرومات الصوديوم المنتجة في التنشيط الآن أيوني يتم مرورها خلال مبادل كاتأيوني آخر في شكل الهيدروجين لإنتاج حامض الكروميك عند تركيز من ٤٠ إلي ٨٠ جرام/لتر طبقاً للمعادلة (٨). أى زيادة في أيدروكسيد الصوديوم موجودة تزال كذلك بواسطة الراتنج الكاتأيوني طبقاً للمعادلة (٩). الراتنج الكاتأيوني يجب تنشيطه بعد ذلك بواسطة حامض الكبريتيك.

$$2RH + Na_2CrO_4 \rightarrow 2RNa + H_2CrO_4 \qquad (8)$$

$$RH + NaOH \rightarrow RNa + H_2O \qquad (9)$$

وحدة (Recoflo) لاستعادة حامض الكروميك التي تعمل عند معدل تدفق ٢,٧٣ متر مكعب/الساعة (١٢ جالون/دقيقة) قد أمكنها استعادة ٩٩% من الكروم السداسي التكافؤ من عملية الطلاء الكهربي.

استعادة المعادن من خليط مياه الشطف:

نظريًا، من الممكن جمع مجموعة من مياه الشطف، وإزالة الأيونـــات منهـــا ثـــم تدويرها . وجود أيونات السيانيد في مياه الصرف المطلوب معالجتها يلزم مراعاتها حيث أن السيانيد يمكن أن يوجد في شكل السيانيد الحر (HCN,CN) أو مرتبط في شكل مركبات معقدة من المعدن والسيانيد مثل $(Cu(CN_4^{3-})$. المعادن يمكن أن تكون موجودة في شـــكل كاتأيونات معدنية حرة أو في شكل آن أيونات معقدة.

لذلك فإن المعادن يمكن مبادلتها إما براتنجات التبادل الكاتـــأيوني أو الآن أيـــوني. نظراً للانتقائية العالية لمعظم الراتنجات الآن آيونية لبعض مركبات السيانيد المعقدة (مثل النحاس)، فإنه يلزم أحياناً طرق تنشيط خاصة باستخدام كلا من الحامض والقلوي، ولكن يجب الحرص نحو تجنب إنتاج غاز السيانيد السام.

يوجد عدد من الأخطار عند استعادة خليط مياه الـــصرف: كثيـــراً مـــن ســـوائل اليكتروليت المنظفات والطلاء الكهربي المعدني تكون محملة بـــالمواد العـــضوية مثـــل مساعدات التغليف (Chelating Agents) ومواد النشاط السطحي، حيث بعض منها قد يرسب ويتراكم علي راتنج التبادل الآيوني أو لا يزال بواسطة الراتنج. هذا يمكن أن ينتج عنـــه تراكمات للملوثات في مياه العمليات والتي يصعب اكتشافها بسهولة والتي يكون لها تأثير ضار علي العملية.

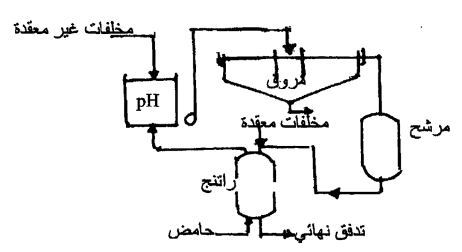
من المهم فحص كل مصدر لمياه الصرف بدقة، وذلك لمعرفة ماهي مياه الصرف القابلة للتدوير. كذلك من المهم معرفة أن التبادل الأيوني هو عملية كيماوية تضاعف من كمية الأملاح المذابة في مياه الصرف النهائي.

تلميع التدفقات الخارجة : Effluent Polishing

عادة أفضل طريقة لاستخدام التبادل الأيوني لخفض الحمل علي نظم معالجة ميـــاه الصرف هي باستخدام الراتنجات التي سوف تزيل انتقائياً التركيزات المنخفضة للمعـــادن السامة من التدفقات العالية الخارجة، رغم أن راتنجات الحامض القوي تفـــضل النحـــاس ثنائي التكافؤ (Cu^{++}) عن الصوديوم أحادي التكافؤ (Na^+)، فإنه عموماً ليس مجدياً إستعادة مليجرامات قليلة من Cu^{++} في اللتر من مياه الصرف المحتوية علي آلاف المليجرامات في اللتر من (Na^+)، لأن الراتنج ليس انتقائيًا بما يكفي للنحاس، ولكـــن راتنجـــات التغليـــف (Chelating Resins) بسبب انتقائها العالي للمعادن مثل النحاس، النيكل، الرصاص والزئبق

فقد ثبت أنها مؤثرة جداً لهذا النوع من الاستخدام . كمثال عند استخدام راتنج (Iminodicetate) يمكن الحصول على مستويات من التدفقات الخارجية الخالية من النحاس مستوي يقل عن ٠,٠١ ملجرام / لتر في حالة تدفقات الغذاء ذات محتوي من النحاس ١٠٠ ملجرام/لتر من النحاس وعدة آلاف ملجرام/لتر من الصوديوم والكالسيوم. نفس الراتنجات يمكن استخدامها لتقوية نظام الترسيب التقليدي بتلميع الخارج من المروق للحصول علي تركيز منخفض جداً من الملوث.

الكيماويات من مساعدات التعقيد (Complexing Agents) مثل (EDTA)، (Citrates) الأمونيا تستخدم كثيراً في محاليل تشطيب المعادن،تلك الكيماويات تتداخل مع إزالة المعدن بعملية الترسيب التقليدية بالأيدروكسيد. راتنجات التغليف يمكن استخدامها أحياناً لكسر الرباط لتلك العوامل مع المعدن الملوث وإزالة المعدن. تنشيط الراتنج بالحامض ينتج تركيز المعدن الخالي من العوامل الضارة يمكن معالجته بالترسيب التقليدي بالأيدروكسيد أو استعادته كمعدن بالتحليل الكهربي (Electrolysis) الشكل (١٠/١) يوضح وحدة التبادل الأيوني الانتقائي التي يمكن أن تستخدم في معالجة مياه الصرف المعدة وتلميع السبب النهائي.



شكل(10/1) تلميع التدفقات الخارجة براتنج خلابي (تغليف)

تصريف برج التبريد: Cooling Tower Blow Down

التصريف المستمر أو المتقطع من برج التبريد الصناعي يكون ضرورياً لمنع زيادة التراكمات من الأملاح خلال دورة التبريد. في دورات التبريد عالية درجة الحرارة المستخدمة مثبطات التآكل من الكرومات (Chromate) فإن ذلك التصريف يشكل مصدر رئيسي للملوثات من المعدن السام.

رغم وفرة المثبطات عدا الكرومات إلا أنها أكثر تكلفة وأقل تأثيراً عن نظم الكرومات. إزالة الكرومات بتبادل الكبريتات، الكلوريدات الإيدروكسيد، باستخدام راتنجات آن آيونية لكل من القلوي القوي والضعيف تم استخدامه، بالإضافة إلى إزالة الكرومات من المحلول، فإنه من الممكن تدوير إما كرومات الصوديوم أو الأمونيوم وذلك بالشطف والتنقية بأيدروكسيد الصوديوم أو الأمونيوم. الخبرة الصناعية المتاحة حالياً لاستخدام راتنجات التبادل الآيوني لاستعادة الكرومات من تصريف برج التبريد.

المخلفات المشعة: Radio Active Wastes

التبادل الآن أيوني باستخدام مبادلات القلوي القوي في شكل كلوريد، يزيل اليورانيوم بكفاءة من المياه الجوفية. تنشيط الراتنج يتم بواسطة كلورايد الصوديوم.

التبادل الكاتأيوني له انجذاب عالي للراديوم لذلك فإن مزيلات العسر المنزلية لدورة الصوديوم باستخدام راتنجات الحامض القوي تزيل كلا من الراديوم والعسر.

نظائر السيزيوم والاسترنشيوم: نظراً لثباتها فإن المبادلات الايون غير العضوية (مثل الزيوليت) تفيد في فصل وتنقية النظائر المشعة مثل السيزيوم والاسترنشيوم تلك النظائر يمكن حجزها علي الزيوليت وتخزينها.

الفصـــل الحادي عشر

الاستخلاص بالمذيب

Solvent Extraction

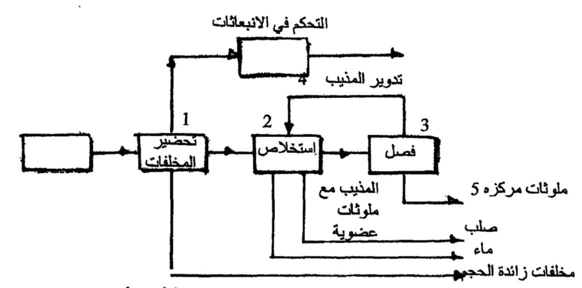


١. مقدمة:

الاستخلاص بالمذيب هو عملية فصل غير غذائي وتركيز حيث يـستخدم عامــل مساعد غير مائي لإزالة الملوثات العضوية و/أو غير العضوية من المخلفــات، التربـــة، الرواسب، أو الحمأة. الاستخلاص بالمذيب لا يتلف المخلفات ولكنه وسيلة لفصل الملوثات الخطره التي يجب معالجتها. عموماً فإنه يستخدم كواحدة من العمليات المنفــردة ضـــمن سلسلة من عمليات طبيعية متكاملـــة مثـل الترشـيح والتقطيـر والاســتخلاص (Unit Operations) ويمكنها خفض التكلفة الكلية لإدارة مكان معين. وهو قابــل للتطبيـق مــع المخلفات العضوية، ولا يستخدم في معالجة المواد غير العضوية والمعـــادن. يمكـــن أن يختلف عن غسيل التربة في أن غسيل التربة يتضمن استخدام محاليل مائية مخففـــة مـــن المنظفات الصناعية و/أو عوامل التغليف (Chelating Agents) لإزالـــة الملوثـــات خـــلال التخلص من الادمصاص (Desorbtion)، الاحتكاك و/أو الفصل الطبيعـــي، الاســـتخلاص بالمذيب يعتمد علي أداء العوامل المساعدة من الكيماويات المركزة.

الاستخلاص بالمذيب يمكن أن يحدث خلال ثلاث عمليات: العملية العادية تستخدم مجالين ملتصقين عند درجة الحرارة والضغوط العادية، حيث يحدث تبادل للملوثات بـــين البناء الصلب والمذيب السائل. العملية الثانية تستخدم غازات مسالة مثل البروبين كمذيب. أخيراً نظم الاستخلاص بالمذيب الذى يتأثر بدرجة الحرارة حيث يـستخدم مـــذيب مثـــل (Aliphatic Amines) حيث يمكن أن تتغير الإذابة مجال درجة الحرارة لاستخدام الطريقة. تلك الطرق تستخدم استخلاص سائل– سائل عند درجتين حرارة مختلفتين، عند درجـــات الحرارة المنخفضة، تكون المذابات مذابة بينما عند درجات الحرارة الأعلاء، يكون كـــلا المذيبين غير قابلين للإذابة تماماً.

عمليات الإستخلاص بالمذيب تعمل بطريقة مستمرة أو بطريقة الـــدفعات، وذلـــك بنفس العملية في الحالتين. الشكل (١١/١) مخطط مبسط للعملية .



شكل (11/1) عملية الاستخلاص بالمذيب مخطط مبسط

الاستخلاص بالمذيب يتكون من العمليات الآتية:

- تحضير الغذاء (المخلفات) (خفض الحجم، المنخل، ضبط الرقم الهيدروجيني) .
- الاستخلاص بالمذيب (بطريقة مستمرة أو بطريقة الدفعات).
- فصل المجال (ترشيح، طرد مركزي، صرف).
- إستعادة المذيب والتدوير (التبخير /التكثيف، التقطير، ادمصاص).
- إحكام انبعاثات (اقتناص التنفيس/المعالجة).

تحضير المخلفات يتضمن الحفر و/أو تحريك مادة المخلفات إلي العملية حيث يتم تمريرها خلال المنخل لإزالة الأعشاب والأشياء الضخمة، طبقاً لمتطلبات العملية وما إذا كانت العملية مستمرة أو علي دفعات فإن المخلفات قد تتطلب الحاجة لتكون قابلة للضخ بإضافة المذيب أو الماء لإنتاج الردغة.

يتم عندئذ نقل شحنة التغذية التي تم إعدادها إلي أوعية الاستخلاص، حيث يتم خلطها مع مذيب الاستخلاص، الاستخلاص يمكن أن يتم في واحد أو أكثر من أوعية الاستخلاص. اختيار مذيب الاستخلاص ، نسبة المذيب إلي المادة الصلبة، زمن الاستخلاص وعدد دورات الاستخلاص يتوقف علي الملوثات المعينة وطبيعة شحنه الغذاء (Feed). كفاءة الاستخلاص التي تتم بهذه التقنية هي عمليات انتقال مادة محكمة، رغم أن اعتبارات الإتزان، تصبح عوامل تحكم. تعيين عامل التحكم (Controlling Factor) يعتبر

هاماً وحرجاً لوحدة عملية الاستخلاص بالمذيب، من المهم إجراء اختبار معملي علي القابلية للمعالجة.

يمكن إدخال شحنة الغذاء والمذيب نظام الالتصاق المستمر بالتدفق الموازي أو بالتدفق المعاكس. الملوثات المستخلصه (محلول الاستخلاص) يتم إزالتها من المكون الصلب بالصرف من وعاء الاستخلاص (الصرف بالجاذبية) أو التحويل نحو وحدة فصل المواد الصلبة عن السائل مثل الترشيح او الطرد المركزي. تتم معالجة محلول الاستخلاص لإزالة وإستعادة المذيب من الملوثات العضوية. تلك العملية يمكن أن تكون بتغير الضغط (Pressure-Change) (تبخير المذيب/التكثيف) ، تغير درجة الحرارة (Temp Change) (تحريك القابلية للإذابة)، الادمصاص (تبادل الوسط)، يتم تدوير المذيب إلي وعاء الاستخلاص لدورات الاستخلاص التالية، والملوثات التي تم استخلاصها يتم جمعها للتخلص النهائي أو لاستعادتها.

التحكم في الانبعاثات يتكون من الجمع من فتحة التنفيث والمعالجة. معالجة التنفيث هو عادة إدمصاص الوسط، التكثيف، التدوير، أو الأكسدة. نظم استخلاص المذيب تصميم بدون انبعاثات الهواء.

يوجد ثلاث منتجات رئيسية بهذه التقنية: ملوثات عضوية مركزه (جزء الزيت)، مواد صلبة معالجة (تربة نظيفة) ،ماء تم فصله، المواد العضوية المركزه قد تحتاج إلي تحليل لتعيين إذابتها للتدوير وإعادة الاستخدام، أو المعالجة التالية قبل التخلص. المواد الصلبة المعالجة قد يلزم إزالة المياه من المادة الصلبة الجافة وفصل تدفق المياه.

٢. معالجة المخلفات القابلية للاستخدام والحدود:

لقد أثبتت نظم الاستخلاص بالمذيب أنها مؤثرة في معالجة الرواسب والحمأة والتربة المحتوية علي ملوثات عضوية مثل المركبات العضوية المكلورة (polynuclear Aromatics), (PCBS-Poly Chlorinated Biphenyl), (Pesticides), (Halogenated Solvents), (Volatile Organic Compounds).

ومخلفات مشتقات تكرير البترول. الاستخلاص بالمذيب عموماً لا يتم استخدامه في معالجة المواد غير العضوية (الأحماض، القلويات، الأملاح، المعادن الثقيلة).

عمليات الاستخلاص بالمذيب لا يتم تصميمها لمعالجة مركبات معينة، كفاءة الاستخلاص ومعدلات المعالجة تكون أقل عندما يكون هناك تركيزات عالية من المركبات العضوية المحلية (أحماض الهيوميك والتانيك في التربة). بالمثل فإن كفاءة الاستخلاص

ومعدلات المعالجة تكون منخفضة عندما تكون شحنة الغذاء (المعالجة) محتوية علي مواد استحلاب (Emulsifiers) ، منظفات صناعية مذابة في الماء.

عموماً، عمليات الاستخلاص بالمذيب تتطلب مستوي معين من إعداد الشحنة قبل عملية الاستخلاص. يلزم خفض الحجم أو الغربلة (Screening) لخفض الماء إلي أقصي حجم ما بين ٠,٢٥ إلي ٣ بوصة. معظم عمليات الاستخلاص بالمذيب تكون محدودة لمجال مخطط جيداً من محتوي المواد الصلبة. هذا قد يستلزم إزالة المياه بالتجفيف لشحنة التغذية في بعض العمليات ومرحلة الردغة في عمليات أخرى.

عمليات الاستخلاص بالمذيب يمكنها إزالة كل المواد العضوية المحلية وقتل بكتريا الميكروبات المفيدة في مادة التغذية، في حالة الاستخدام المستقبلي للمادة الصلبة المتبقية مثل سطح التربة، فإنه يلزم إصلاح التربة.

جزء الملوثات المركزه قد يحتاج أحياناً معالجة إضافية لتأكيد تدمير المركبات العضوية السامة أو لتحضير هذا الجزء للتدوير. في حالة المعادن الملتصقة عضوياً (مثل Carbonyl Nickel, Tetra-Ethyl-Lead) يمكن استخلاصها مع المركبات العضوية المستهدفة إلي محلول الاستخلاص ثم التدفقات العضوية المركزه، فإن بدائل إعادة الاستخدام والتدوير ستكون محدودة.

كل عمليات الاستخلاص بالمذيب تستخدم مذيبات عضوية قابلة للاشتعال، بما يشكل أخطار الحريق والانفجار. قابلية الاشتعال لتلك المذيبات تختلف كثيراً. نظم عملية تسييل البروبين تمثل أكبر احتمال للانفجار. العديد من مذيبات الاستخلاص من المركبات المتطايرة أو شبة المتطايرة يمكنها إنتاج مخاليط متفجرة.

العمليات المتاحة تجارياً:

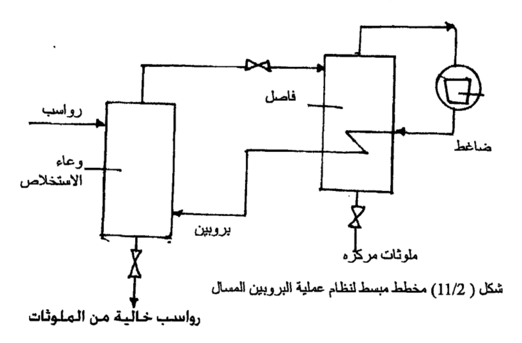
- عملية الاستخلاص بالبروبين المسال.
- عملية الاستخلاص بالأمين (Amine).
- عمليات الاستخلاص بالمذيب.

عملية الاستخلاص بالبروبين المسال:

الشكل (٢ / ١١) مخطط مبسط لعملية الاستخلاص بالمذيب بالمرحلة الواحدة باستخدام البروبين المسال. العملية لها سبعة خطوات تشغيل أساسية.

أولا، تتم تغذية ردغة الحمأة إلي حوض الاستخلاص المزود بخلاط. يتم ضغط البروبين إلي مستوي ضغط التشغيل، وتكثيفه، وتغذيته إلي وعاء الاستخلاص لإذابة الزيت في شحنه الغذاء من الحمأة، المحلول المستخلص يتم أخذه من وعاء الاستخلاص إلي المصفق (Decanter)، والذى يتم فيه الفصل بالجاذبية للماء الأثقل والمواد الصلبة من البروبين الخفيف والزيت. تتم استعادة الماء والمادة الصلبة وسحب المياه من المواد الصلبة والقشور النهائية من الترشيح تتم إزالتها للتخلص النهائي أو للتدوير.

البروبين زائد الزيت يمر إلي مقطر استعادة المذيب. برج التقطير يعمل عند ضغط منخفض. وحدة إعادة الغليان (Reboiler) يتم تسخينها بواسطة بخار البروبين المعاد ضغطه، الزيت المتجمع عند قاع المقطر يتم تدويره أو التخلص النهائي منه. المذيب يتم تدميره لاعادة الاستخدام فى العملية لدورات الاستخلاص التالية



شكل (11/2) مخطط مبسط لنظام عملية البروبين المسال

متطلبات المعالجة المسبقة والتالية:

المعالجة المسبقة للمخلفات في عملية البروبين المسال تكون طبقاً للموقع والمواد التي يتم تداولها. عادة مادة الغذاء يجب مرورها خلال المنخل إلي حجم حبيبات بقطر أقل من ٠,٢٥ بوصة. الرقم الهيدروجيني للغذاء يجب أن يتم ضبطه إلي ما بين ٦،١٠. درجة حرارة شحنه الغذاء يجب أن تكون ما بين ٦٠ ، ١٢٠ درجة فهرنهيت. قوام شحنه الغذاء يجب أن يكون متجانساً نسبياً لتوفير التحكم المناسب في معدل التدفق. اعتبارات المعالجة المسبقة الهامة هي إزالة المواد الصلبة، إزالة المياه، الخلط وطاقة التخزين.

المعالجة اللاحقة يجب مراعاتها لكلا التدفقات المنتجة من نظم عملية الاستخلاص بالروبين المسال. محلول الاستخلاص يحتوي ملوثات مركزه والمواد الـصلبة المعالجـة المحتوية علي الماء. المواد الصلبة يجب سحب المياه منها، والماء يجب أن يعود لتحضير تدفق الغذاء لخفض متطلبات المعالجة لمياه الصرف.

الفصـــل الثاني عشر

تكنولوجيا الفصل الغشائي

Membrane Separation Technologies



١. مقدمة:

عمليات الفصل الغشائي يقصد بها القيام بدور إضافي في مجال خفض و/أو تدوير المخلفات الخطره. تلك العمليات تشمل الآتي:

- التناضح العكسي (Reverse Osmosis)
- الترشيح عالي الدقة (Ultra Filteration)
- الترشيح فائق الدقة (Hyper Filteration)
- الديلزة الكهربية أو الفرز الكهربي (Electrodialysis)

كل من تلك يفصل ملوث (مذاب) من المجال السائل (المذيب، التقليدي هو الماء). بالإضافة إلي تقنيات الفصل الغشائي الجديدة مثل:

* التبخر خارج الغشاء: (Pervaporation)

عمليات فصل الغشاء يمكن أن تؤدي العديد من المهام، خفض الحجم، استعادة و/أو تنقية المجال السائل، تركيز و/أو استعادة الملوث من المادة المذابة (Solute).

عند اختيار تقنية الفصل الغشائي فإنه يجب أن يراعي الخواص الأساسية الآتية:

١. التناضح العكسي: (RO)(Reverse Osmosis)

يستخدم أساساً لفصل المياه من التدفقات المحتويه علي أيونات غير عضوية. نقـاء الماء الذى تم استعادته يكون عالياً نسبياً، والماء يكون عموماً مناسباً للتـدوير، أقـصي تركيز للأملاح يمكن الحصول عليه في تدفقات الصرف هو عادة ١٠٠,٠٠٠ ملجرام/لتـر لاعتبارات الضغط الأسموزي.

٢. الترشيح فائق الدقة: (Hyper Filteration)

يفصل المكونات الأيونية أو العضوية من الماء بتحديد حجم مسام الغـشاء التـي خلالها يمكن أن يمر الملوث. وهو يستخدم عادة لإزالة الملوثات ذات الوزن الجزيئ من ١٠٠ إلي ٥٠٠ من الماء.

٣. الترشيح عالي الدقة: (Ultra Filteration)

يستخدم أساساً لفصل المكونات العضوية من الماء طبقاً لحجم (الوزن الجزئــي). الجزيئات العضوية، تصنع الأغشية بإمكانيات إزالة الملوثات ذات الوزن الجزيــئ مــن ٥٠٠، ١٠٠,٠٠٠.

٤. الديلزة الكهربية أو الفرز الكهربي (Electrodialysis)

يستخدم لإزالة المكونات الأيونية من الماء. وهو ينتج ماء منتج بنوعية متوســطة (أى عدة مئات من الملجرام في اللتر من الأملاح) وهو قادر علي إنتاج تدفقات مركــزه محتويه علي حتي ٢٠% ملح.

٥. التبخر خارج الغشاء: (Pervaporation)

التبخر خارج الغشاء يزيل المركبات العضوية المتطايرة من المياه الملوثة. طبقــاً لتركيز الملوث، معاملات تركيز من ٥ حتي ٢٠٠ ضعف يمكن الحصول عليها.

التناضح العكسي:

عند فصل محلولين بواسطة غشاء شبه نفاذ وكونها بتركيزات مختلفة للمواد الصلبة المذابة، فإن الماء النقي سوف يتدفق خلال الغشاء في المحلول المركز، بينما الأيونــات (أى الأملاح المذابة) يتم احتجازها خلف الغشاء. هــذه العمليــة تعــرف بالتناضــح أو الأسموزية (Osmosis). أثناء التناضح العكسي، يتم تسليط الضغط إلي المحلــول الأكثــر تركيزاً لعكس التدفق الأسموزي الطبيعي، والماء النقي يتم دفعه خلال الغشاء الشبه نفــاذ إلي المحلول الأقل تركيزاً. التدفق المنقي الذى يمر خلال الغشاء يسمي النافذ (Permeate) والتدفق المركز المحتجز بواسطة الغشاء يسمي المركز (Concentrate).

لذلك، فإن نظام التناضح العكسي له مميزات عديدة في معالجة المخلفات .

- كلا من المذيب الذى تم استعادته والمذاب المركز في بعض الحالات يمكن استعادته إلي عملية التصنيع، بخلاف متطلبات المعالجة والتخلص.
- عملية الفصل لا تتطلب طاقة لتغيير المجال مثل تلك المطلوبة للتقطير أو للتبخير. لذلك، فإن التكاليف الخاصة باستهلاك الطاقة تكون منخفضة.
- التكاليف الرأسمالية تكون منخفضة نسبياً. لذلك فإن هذه التقنيــة تنــافس التقنيات المكلفة الأخرى لانخفاض سعر الغشاء.
- معدات التناضح العكسي لا تحتاج إلي مساحة كبيرة ومهــارات تــشغيل متوسطة.

خواص الغشاء:

استخدامات التناضح العكسي، فإن الأغشية المثالية هي التي لها نفاذية عالية للمياه ونفاذية ضعيفة للملح. أنواع أغشية التناضح العكسي المستخدمة عادة هي:

- سيليوز أسيتيت. Cellulose Acetate
- البولي آميد الاروماتية Aromatic Polyamides
- الطبقة الرقيقة المركبة Thin Film Composites.

(وهي تتكون من طبقة رقيقة لغشاء مانع للملح علي سطح بوليمر مسامي حامل).

درجة الحرارة ، الرقم الهيدروجيني ، حدود تلك المواد موجز في الجدول (١/١١).

جدول (١/١١) حدود أغشية التناضح الطبيعية والكيميائية

مادة الغشاء	حدود الرقم الهيدروجيني	أقصي حدود لدرجة الحرارة ٥٠°م	حدود أخرى
سيليوز أسيتيت	٢,٥–٧	٢٩–٥٠°م	قابل للتحلل البيولوجي
أرماتيك بولي أميد	٤–١١	٣٥–٤٦°م	لا يتحمل الكلور
الطبقة الرقيقة المركبة	< ١–١٣	٤٦–٧٩°م	يمكنه تحمل مستويات الكلور المتوسطة حتي ١٠٠ جزء في المليون

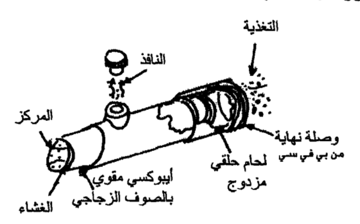
تصميم الوحدة أو النسق: Module Design

بعد اختبار مادة الغشاء، فإنه يتم تصنيعه إلي واحد من تصميمات وحدات التناضح العكسي الآتية: الأنبوبية (Tubular)، اللف الحلزوني (Spiral Wound)، الشعيرة الجوفاء (Hollow Fiber)، أو اللوح والإطار (Plate And Frame).

الوحدات الأنبوبية: (Tubular Modules)

نموذج للوحدة الأنبوبية موضح في الشكل (١/ ١٢) ، والذى يتكون من أنبوب مبطن بغشاء مسامي والذى له قطر داخلي من ٠,٦٣ إلي ٣,٨ سم (من ٠,٢٥ إلي ١,٥ بوصة). محلول التغذية يتم ضخه خلال الغشاء وخارج الأنبوب المثقب. المركز يخرج من الطرف المعاكس للأنبوب.

رغم أن الوحدات الأنبوبية لها مساحة سطحية صغيرة نسبياً ولكنها أقل عرضه للانسداد بالمواد الصلبة العالقة، في كثير من الحالات يكون من الممكن تنظيف داخل الأنابيب لإزالة أى رواسب سطحية.



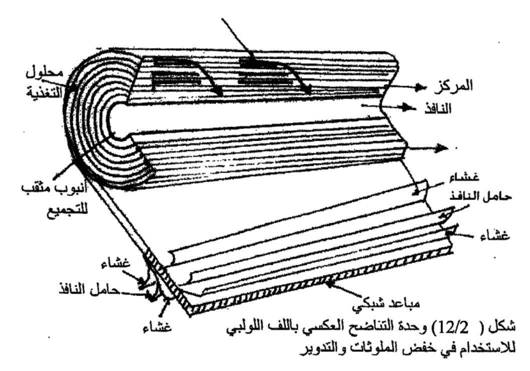
شكل (12/1) وحدة التناضح العكسي الأنبوبية

الوحدات ذات اللف الحلزوني: Spiral Wound Module

تتكون الوحدات ذات اللف الحلزوني من طبقات بينية (Sandwiches) من الغشاء ومواد من رقائق المباعدة (Spacer) الملفوفة مثل الدرج اللولبي (Scroll) حول داخل أنبوب مثقب شكل (١٢ /٢). لوحين من الغشاء يكونوا معزولين بواسطة المادة الحاملة للنافذ (النموذجي هي Tricot). الأغشية تكون ملتصقة معاً عند الأطراف للحام الحامل للمادة النافذة (Per Meate)، وحامل النافذ بالتالي يلتصق بأنبوب التجميع المثقب. عند لف الغشاء حول الانبوب، فإنه يتم فصل ورقتين من تجهيز الغشاء بمباعد شبكي (Mesh Spacer) الذى يخدم كممر لتدفق التغذية. غشاء اللف الحلزوني يتم عندئذ إيلاجه في غلاف ضغط (Pressure shell). يتم إدخال تدفقات شحنه التغذية عند أحد النهايات من غلاف الضغط ويتدفق محورى خلال المباعد الشبكي (Mesh Spacer) نحو الطرف الآخر للغلاف. يزال النافذ من أنبوب التجميع المثقب.

وحدات الشعيرة الجوفاء: (Hollow-Fiber Module)

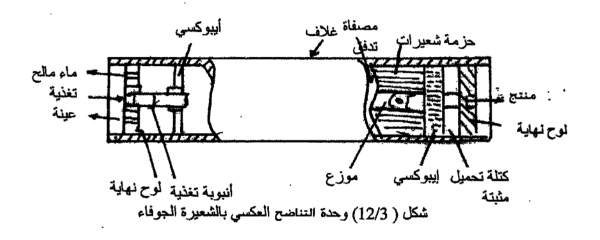
وحدات الشعيرات الجوفاء متاحة في مختلف أشكال الشعيرات وحدة (Du Pont Perasep) موضحة في الشكل (١٢/٣). الحزمة من الشعيرات المحتوية على حتي ٤,٥ مليون من الشعيرات، تتكون من ضفيرة مزدوجة من الشعيرات. كلا نهايتي ضفيرة الشعيرة يحفظا في الإيبوكسي والذى بالتالي يقص إلي النهايات المفتوحة للشعيرات. كل وحدة شعيرة يتم عندئذ وضعها في وعاء ضغط بطول حتي ١,٥ متر (٤قدم) وقطر من ١٠ إلي ٢٥ سم (٤ إلي ١٠ بوصة).



شكل (12/2) وحدة التناضح العكسي باللف اللولبي للاستخدام في خفض الملوثات والتدوير

شحنة الغذاء يتم إدخالها إلي الوحدة خلال أنبوب التوزيع المركزى الـذى بطـول الوحدة، عندئذ تتدفق محيطياً إلي الخارج خلال وحدة الشعيرة عند مرور شحنة التغذيـة فوق السطح الخارجي للشعيرات، فإن النافذ يتدفق خلال حوائط الـشعيرة إلـي الثقـب الداخلي. كل شعيرة تصرف سائلها المنقي عند نهاية الوحدة، المركز يزال عند الطـرف المعاكس.

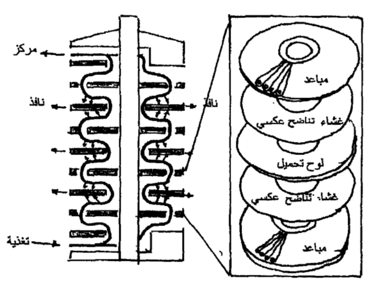
نظام آخر لوحدات الشعيرة الجوفاء وذلك بلف الشعيرات الجوفـاء فـي أشـكال حلزونية. التغذية تتدفق عبر تلك الحزم في شكل محورى وليس في اتجاه محيطي.



شكل (12/3) وحدة التناضح العكسي بالشعيرة الجوفاء

وحدات اللوح والإطار: (Plate And Frame Modules)

الشكل (٤/ ١٢) مخطط التناضح العكسي باللوح والإطار، في هذه الوحدة، يتم تركيب المباعدات الدائرية (Circular Spacers)، الأغشية، وألواح التحميل مثل الطبقات البينية (Sandwich) ويتم تعليقها معاً بواسطة مسمار مركزي. يتم إدخال التغذية عند القاع للمجموع (Stack) عند ضغوط تتراوح من ١,٥ مليون إلي ٧ مليون بار (٢٢٠ إلي ١٠١٥ رطل /البوصة المربعة). المباعدات تحول التدفق محيطياً خلال وجه غشاء يمكن ضبطه. نتيجة لهذا الالتصاق فإن الماء ينفذ خلال الغشاء إلي اللوح الحامل المسامي ويتم تجميعه عند نهايته الخارجية، الأملاح تكون مركزه مع مرور التغذية تتابعياً خلال المجموعة (Stack) ويتم صرفها من قمة الوحدة.



شكل (12/4) وحدة التناضح العكسي باللوح والاطار

اعتبارات التصميم:

إن أداء نظام التناضح العكسي هو بدلالة نوع الغشاء، تركيز الأملاح المذابة ودرجة حرارة محلول التغذية والضغط المستخدم. نظراً لاختلاف مكونات كل نوع من تدفقات المخلفات، فإنه يكون من الضروري عمل اختبارات ريادية والتي تتم علي عينة ممثلة من مياه الصرف بمقدار ٥٠ جالون. خلال الاختبار الريادي فإنه يتم قياس أداء التناضح العكسي بواسطة ثلاث معايير وهي : التدفق (Flux)، التحويل (Conversion)، الطرد (Rejection).

التدفق: (Flux)

التدفق يعني به معدل التدفق للنافذ علي وحدة المساحة للغشاء. الوحدات النموذجية المستخدمة هي المتر المكعب/المتر المربع في اليوم أو الجالون / القدم المربع في اليوم

(بالنسبة لوحدات الشعيرة الجوفاء ، فإن التدفق يتم استبداله بالإنتاجية (Productivity) والتي هي معدل التدفق لكل وحدة (Module)). العوامل الرئيسية ذات التأثير علي التدفق هي الثبات الكيماوي والطبيعي للغشاء، الترسيب (Fouling)، تركيز الاستقطاب (Concentration Polarization).

التحويل: (Conversion)

التحويل (أو الاستعادة) هو بالنسبة ما بين تدفق النافذ وتدفق شحنة التغذية، ويتم إحكامها بضبط معدل التدفق لتدفق المنصرف (Reject) الذى يترك الوحدة. عند عمل الوحدة عند تحويل منخفض، فإن تركيز تدفق المنصرف الذى يترك الوحدة لا يختلف كثيراً عن تركيز تدفق التغذية. مع زيادة التحويل، فإن تركيز المركز سيزداد كذلك، ولكن زيادة ضغط التغذية يكون مطلوبًا لمقاومة الضغوط الأسموزية.

<u>الصرف المطرود: Rejection</u>

الصرف العادم يقيس الدرجة التي يتم بها منع المذاب من المرور خلال الغشاء، ويزداد مع حجم الأيونات والشحنة الأيونية للمواد في التغذية، وهو يتوقف علي ضغط التشغيل، التحويل، وتركيز التغذية.

الترسيب للملوثات واستقطاب التركيز:

Fouling and Concentration Polarization:

لسوء الحظ فإنه لا يمكن تعيين مدي الترسيب للملوثات خلال الإختبارات الريادية (العامل الذى يؤثر علي أداء نظام التناضح العكسي). ولكن يجب تقديره خلال تقييم التدفقات. ترسيب الملوثات هو بسبب المواد العالقة في تدفق التغذية أو المواد التي ترسب أثناء المعالجة ويمكن تثبيطه بالآتي:

١. إقامة نظام المعالجة المسبقة للتغذية (الترويب، والترشيح) أو الترشيح المسبق بالمرشحات ذات فتحات ٥ ميكرومتر لإزالة المواد الصلبة العالقة.

٢. الترشيح المسبق للتغذية بالكربون المنشط لإبعاد الملوثات العضوية.

٣. إضافة عوامل تشتت.

٤. ضبط الرقم الهيدروجيني للتغذية.

٥. كلورة التغذية (يليه إزالة الكلور نظم الأغشية من البولي آميد الأروماتية). لمنع تراكم الملوثات البيولوجية العضوية في وحدات التناضح العكسي.

٦. المحافظة علي استمرار التدفق المضطرب (والذى يعزز باستخدام مباعدات غشاء خاصة، زيادة معدل التدفق للتغذية، أو خفض معدل إنتاج النافذ المعالج)..

٧. استخدام خطوط ضغط منخفض من البي في سي، البولي ايثيلين ، أو الصوف الزجاجي، والطلمبات ومواسير الضغط العالي من الصلب المقاوم ٣٠٤ أو ٣١٦ لخفض كمية نواتج تآكل الحديد في التغذية.

تركيز الاستقطاب: Concentration Polarization

تركيز الاستقطاب أو تكوين طبقة حجز مركزه من المذاب تلي سطح الغشاء، يمكن ذلك أن يقلل إنتاجية نظام التناضح العكسي، يمكن خفضه كذلك بزيادة الاضطراب وخفض نظام الاستعادة.

الإستخدامات:

صناعة الطلاء الكهربي: Electroplating

أحد أهم الاستخدامات للتناضح العكسي هو في مجال الطلاء الكهربي. النوع والاستخدام موضح في الجدول (١٢/٢)

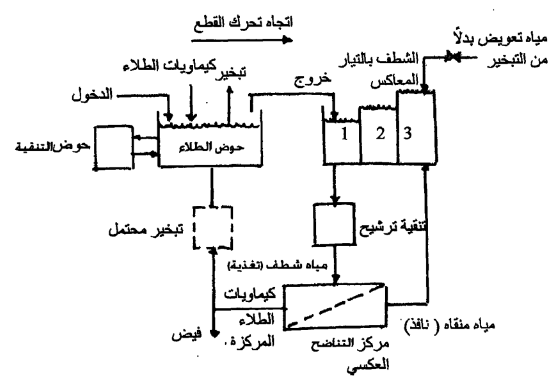
جدول (١٢/٢) منشآت التناضح العكسي المستخدمة في صناعة الطلاء الكهربي

نوع محتوي الحمام	نوع الغشاء	شكل الغشاء
نيكل لامع سلفاميت النيكل	سيليلوز أسيتيت	لف حلزوني
كبريتات النحاس	بولي آميد وسيليلوز تراى أسيتيت	طبقة رقيقة مركبة ، شعيرة جوفاء، لف حلزوني
سيانيد النحاس الأصفر (Brass)	بولي آميد وسيليلوز تراى أسيتيت	شعيرة جوفاء
سيانيد النحاس	بولي آميد	شعيرة جوفاء

مخطط لعملية الطلاء الكهربي التي يستخدم فيها التناضح العكسي لاستعادة المعادن لإعادة استخدامها في أحواض الطلاء الكهربي موضح في الشكل (١٢/٥). الأجزاء المعدنية التي يتم طلائها تمر بواسطة ناقل خلال ترسيب الكيماويات ويسحب معه كمية صغيرة من تلك الكيماويات إلي أحواض الشطف. أحواض الشطف تعمل علي التوازي مع تدفق مياه الشطف بالاتجاه المعاكس للأجزاء المتحركة، في حالة عدم الاستعادة بالتناضح العكسي، فإن مياه الشطف من الحوض الأول يتم التخلص منها. وعند استخدام التناضح العكسي في خط الطلاء الكهربي، فإن تدفق الشطف عالي التركيز يتم تغذيته إلي

واحد أو أكثر من وحدات التناضح العكسي. السائل المركز من الوحدة يتم عودتـه إلـي حوض الطلاء، والماء النقي يعود إلي حوض الشطف النهائي.

نظام التناضح العكسي يمكن أن يعمل في شكل حلقة مقفلة إذا كانت الحمامات تعمل عند درجة حرارة أعلا من ٥٤ْم (١٣٠ْ فهرنهيت) لأنه عند درجات الحرارة هذه فـإن تبخير الماء من الحوض يتعادل مع التدفق الداخل للمياه من نظـام التناضـح العكـسي. بخلاف ذلك فقد يلزم خطوة إضافية (مثل التبخر) لإزالة الماء الزائد من مركز التناضـح العكسي.



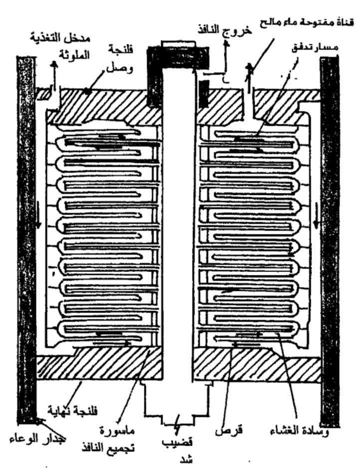
شكل (12/5) مخطط أساسي لنظام التناضح العكسي لمعالجة مياه شطف الطلاء المعدني

الغسيل بالتربة لنزع الأملاح المعدنية منها: Land Fill Leachate

حتي قريباً كان التناضح العكسي طريقة غير عملية لمعالجة أحجام ضـخمة مـن المحاليل عاليه التلوث مثل غسيل التربة لنزع الأملاح المعدنية وذلك بسبب الترسـيبات العضوية علي الغشاء (Fouling). ولكن مع بعض التغيرات لشكل التدفق في وحدة التناضح العكسي، وكذلك التحسينات في مواد الغشاء فإن التناضح العكسي يعتبـر حاليـاً بـديل اقتصادي لإستعادة العديد من الملوثات من التدفقات المائية ذات الحجم الكبير. تلك التقنية الجديدة تسمي نظام أنبوب القرص (Disk Tube).

كما هو موضح في الشكل (١٢/٦) فإن نظام أنبوب القرص يتكون من وعاء أسطواني بطول حوالي ١,٢ متر (٤ قدم) وقطر ٢٠سم (٨بوصة) مملوء بواسطة ١٧٠ قرص و ١٦٩ وسادة غشائية ذات الثمانية أضلاع عالقين معاً بواسطة قضيب شد (Tension Rod) . القرص يعزل ويحمل كل غشاء لخلق قناة مفتوحة لممر التدفق خلال الوحدة.

كل غشاء له مساحة سطحية مؤثرة مقدارها ٠,٠٤٥ متر مربع (٠,٤٨٧ قدم مربع). بما يوفر مساحة كلية لسطح الغشاء ٧,٦ متر مربع (٨٢,٣ قدم مربع) لكل وحدة (Module).



شكل (12/6) وحدة التناضح العكسي بقرص الأنبوب

المياه الملوثة تدخل أعلا الوحدة وتتدفق إلي أسفل محيط الوعاء. من قاع الوحدة، يبدي مرور المياه الملوثة بقوة خلال كل غشاء وحول كل قرص. الماء الملوثة تدفع في ممر موازى، وليس عموديا، نحو الأغشية الشبه نفاذه، أشكال التدفق هذه، وكذلك التدفق المضطرب خلال الوحدة يعيق ترسيب الملوثات مباشرة علي سطح الغشاء. الماء النظيف

يمر خلال وسادات الغشاء إلي أنبوب التجميع الموجود في وسط الوحدة هذا النافذ (Permeate) عندئذ يتدفق بحرية خارج قمة الوحدة، الماء الذى يظل في متاهة القرص أو الغشاء يصبح زائد التركيز ويخرج من النظام في شكل ماء عالي الملوحة (Brine)، الماء عالي الملوحة يمكن إما معالجته ثانياً في الوحدة أو بطريقة معالجة أخرى (مثل التجميد والتصلب أو التبخير) والتخلص.

لقد أثبتت تكنولوجيا أنبوب القرص القدرة علي إزالة الزرنيخ والكروم، سيانيد، الهيدروكربونات ، النيكل، الكربون العضوي الكلي (TOC)، والفناديوم من مياه غسيل التربة (Leachate) بكفاءة. يمكن استخدامها في معالجة أنواع أخرى من المياه الملوثة كذلك.

الاعتبارات الاقتصادية:

التكاليف الرأسمالية: بالإضافة إلي تكلفة الأغشية فهناك تكلفة أخرى تشمل الطلمبات، المواسير، أجهزة التحكم ونظم المعالجة المسبقة والتخزين، ولكن وحدات الأغشية ممثل أقل من ٣٠% من تكلفة كل النظام.

التكاليف الجارية: أكبر تكلفة جارية هي استبدال الغشاء. في الواقع فإن هذا العامل فقط هو الذى يحدد الاستخدام المعين. رغم أن الأغشية في عمليات إزالة الملوحة يمكن أن تكون خدمتها لمدة خمس سنوات ، إلا أن عمر الغشاء في استخدامات معالجة الصرف يحتمل أن يكون أقل كثيراً. هذا بالإضافة إلي التكاليف الأخرى الخاصة بالتشغيل والصيانة مثل استهلاك الطاقة للطلمبات، العمالة، استبدال خرطوشة الترشيح وكيماويات المعالجة المسبقة وكيماويات غسيل الغشاء. في نظم الحلقة المقفلة حيث تراكم الملوثات قد يحدث، فإن تكلفة توفير مواد خام عالية التكلفة مثل الماء الخالي من الأيونات لأحواض شطف الطلاء الكهربي، يجب أن يوخذ في الاعتبار كذلك.

٢. الترشيح عالي الدقة والترشيح فائق الدقة:

Ultrafilteration and Hyper Filteration (UF, HF):

الترشيح عالي الدقة والترشيح فائق الدقة يستخدم الضغط والغشاء الشبه نفاذ لفصل المواد غير الأيونية من المذيب (مثل الماء). تقنيات الفصل هذه مؤثرة تحديداً في إزالة المواد الصلبة العالقة، الزيوت والشحوم، والمركبات العضوية ذات الجزيئات الضخمة، والمعادن الثقيلة في شكل مركبات معقدة من تدفقات مياه الصرف.

في نظم (HF, UF)، الأغشية تحجز المواد طبقاً للحجم، الشكل، مرونة الجزئ. مـــع ضخ محلول التغذية خلال وحدة الغشاء، فإن الغشاء يعمل كمنخل لحجز المـــواد المذابـــة والعالقة الضخمة والتي يصعب مرورها خلال المسام. المواد المحتجزة (المركز) عندئـــذ تخرج من الوحدة منفصلة من المذيب المنقي أو النافذ.

الفرق الرئيسي بين (UF)، (HF) هو أن HF يزيل المواد ذات وزن جزيئ من ١٠٠ إلي ٥٠٠، UF يزيل مواد ذات وزن جزئ أكبر من ٥٠٠. طرق فصل الغشائين تـــستخدم نفس مبادئ التشغيل. (رغم أن التناضح العكسي يسمي الترشيح الفائق (HF)، ألا أن هـــذه تسمية خاطئة لأن كلا العمليتين لهم نظم عمل مختلفة واستخدامات مختلفة.

خواص الغشاء: (Membrane Characteristics)

أغشية (HF), (UF) لهم بناء غير متماثل مصمم لتعظيم الإنتاجية علي وحدة المساحة السطحية. وهي تتكون من طبقة سطحية رقيقة (من ٠,١ إلي ١ ميكرومتر)، انتقائية محملة بواسطة طبقة مسامية أسفنجية بسمك حوالى ١٠٠ ميكرومتر. حجم ثقب الغشاء يتـــراوح من ١٠ إلي ١٠٠٠ وحدة أنجسترون. مواد الغشاء العادية هي كـــلا مـــن (Polysul Fone)، السيليلوز أسيتيت. البولي سلفون هو الأكثر استخداماً حيث يمكنه تحمل درجات الحرارة ما بين صفر، ٧٩°م (٣٢ إلي ١٧٥ درجة فهرنهيت) ورقم هيدروجيني من أقل من واحـــد حتي ١٣. يمكن كذلك تنظيفه بمواد نظافة عديدة، كذلك فإن السيليلوز أسيتيت يعتبر غشاء محبب رغم أنه يمكن استخدامه فقط عند رقم هيدروجيني من ٢,٥ إلي ٧ ودرجات حرارة من صفر حتي ٥٠°م (٣٢-١٢٢ درجة فهرنهيت).

تصميم الوحدة: Module Design

المتاح هو العديد من أشكال غشاء (UF), (HF) والتى تختلف في السعر، نسبة مساحة الغشاء/ الحجم، مقاومة الترسيبات العضوية، والتي تكون (١) أنبوبية (٢) لف حلزونـــي (٣) شعيرة جوفاء (٤) اللوح والإطار.

الجدول (١٢/٣) يبين مميزات وعيوب تلك الأنواع الأربع للوحدات. وحدات (HF), (UF)، الأنبوبية واللف الحلزوني تشبه لتلك المستخدمة في التناضح العكسي. لـــذلك فإنـــه سيتم فقط مناقشة الوحدات ذات الشعيرة الجوفاء، اللوح والإطار لكل من (UF), (HF).

جدول (١٢/٣) مقارنة لاشكال الترشيح العالي والفائق

نوع الوحدة	المميزات	السلبيات
الأنبوبي	* سهولة النظافة كيماوياً وميكانيكيا إذا حدث تر/سيب عضوي علي الأغشية . * يمكن معالجة التغذية ذات المحتوي العالي من المواد الصلبة العالقة مع أدني معالجة مسبقة. * التحكم الجيد الهيدروديناميكي. * يمكن استبدال المواسير.	* مكلف نسبياً * يلزم حجم كبير نسبياً لوحدة المساحة للغشاء.
اللف الحلزوني	* مدمج نسبة سطح الغشاء إلي الحجم جيدة . * أقل تكلفة مقارنة بالوحدات الأنبوبية.	* معرض للانسداد بالجسيمات. * يصعب نظافة الترسيبات العضوية علي الغشاء.
الشعيرة الجوفاء	* مدمج، نسبة السطح للغشاء إلي الحجم جيدة جداً. * اقتصادي	* معرض جداً للانسداد بالجسيمات * نظافته صعبة
اللوح والإطار	* نسبة سطح الغشاء إلي الحجم جيدة	* معرض للانسداد عند نقط ركود التدفق. * نظافته صعبة. * مكلف.

وحدات الشعيرة الجوفاء عالية الترشيح وفائقة الترشيح:

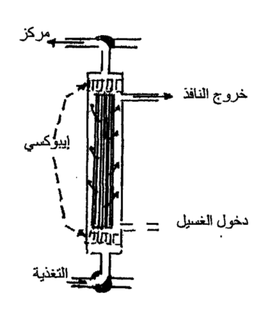
UF and HF Hollow – fiber Modules

تختلف وحدات الشعيرة الجوفاء عالية الترشيح وفائقة الترشيح في التصميم عند تلك المستخدمة في التناضح العكسي. يتكون غشاء الشعيرة الجوفاء لـ HF,UF من (Acrylic Copolymer) وله سطح خارجي (Skin) بسمك ٠,١ ميكرومتر علي الداخل ومحمل بواسطة منشأ خارجي أسفنجي، الشعيرات التي هي كبيرة إلي حد ما مقارنة بتلك المستخدمة في التناضح العكسي يمكن أن يكون لها قطر داخلي مقداره ١١٠٠ ميكرومتر

(للاستخدامات ذات الترسيب العضوي العالي) أو ٥٠٠ ميكرومتـــر (للاســتخدامات ذات الترسيب العضوي المنخفض).

كما هو موضح في الشكل (١٢/٧) ، المرشحات تكون مصفوفة بطريقة متوازيـــة وهي تكون محتواه في وعاء في الأيبوكسي على كلا النهايتين داخـــل وعـــاء الـــضغط المنخفض. التغذية تدخل الوعاء عند أحد النهايات وتتدفق خلال داخل غشاء الـــشعيرات. المواد المذابة ذات الوزن الجزيئ المنخفض والماء ينفذان من السطح الخارجي للغـــشاء الداخلي ويزالان خلال وعاء المنتج. المادة المنبوذة (Reject) تستمر في التـــدفق خـــلال الشعيرات وتزال عند النهاية الأخرى للوعاء.

في حالة حدوث ترسيبات للملوثات العضوية (Fouling)، فإن حزمه الشعيرة يمكـــن غسيلها العكسي ودفقها بتدوير التغذية ومحلول آخر خلال الثقوب حيث يكون منفذ النافـــذ (Per Meate Port) مغلقاً.

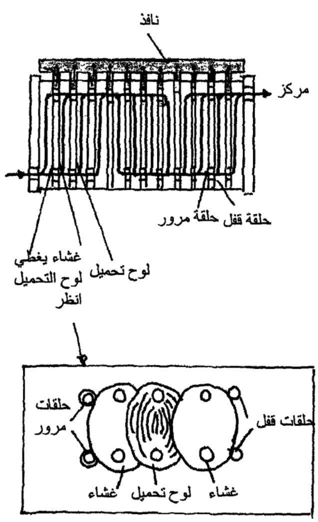


شكل(12/7) وحدة الترشيح الفائق بالشعيرة الجوفاء

وحدات اللوح والإطار للترشيح العالي:

تتكون وحدات الترشيح العالي باللوح والإطار من ألواح تحميل مغطـــاة بالغـــشاء مصفوفة أفقياً في جهاز الإطار شكل (١٢/٨). عند انضغاط الالواح هيـــدروليكيا (عنـــد ضغط حتي مليون بار أو ١٤٥ رطل / البوصة المربعة) فإن الثقوب في الألواح المغطاة بالغشاء تكون قنوات تدفق للتغذية وللمركز مع تدفق التغذية بين الألواح المغطاه بالغشاء، فإن النافذ يخرج خلال ألواح التحميل ويتم تجميعه عند قمة الوحدة.

السائل المتبقي يستمر في التدفق خلال الوحدة للمعالجة التالية، المركز يترك الوحدة عند النهاية المعاكسة للتغذية. التدفق الداخلي خلال الوحدة قد ينظم بالجمع بين التدفق الموازي وعلى التوالى باستخدام ألواح مقطع (Section Plates).



شكل(12/8) وحدة الترشيح الفائق باللوح والإطار

اعتبارات التصميم:

تركيز الاستقطاب هو مشكلة في نظم الترشيح الفائق تزيد عن حالة استخدامات التناضح العكسي. هذا يعود إلى ثوابت التسرب الصغيرة للمواد العضوية ، والتي تحد تسرب المواد المحتجزة بواسطة الغشاء إلي السائل. تأثيرات تركيز الاستقطاب يمكن خفضها بالعمل عند سرعات تغذية أعلا أو زيادة درجة حرارة المعالجة. التدفق عادة يتضاعف لزيادة درجة الحرارة من ١٥-٢٥°م.

تقنيات تحسين أداء الترشيح العالي:

يمكن إضافة مواد النشاط السطحي (Surfactants) إلي مياه الصرف بهدف تحسين أداء الترشيح العالي. وهذه العملية تسمي تعزيز الترشيح العالي الجزيئ (Micellar Inhanced UF)، وهو يستخدم في مياه الصرف المحتوية علي مواد عضوية ذات وزن جزيئ منخفض ومعادن ثقيلة (الوزن الجزيئ أقل من ٣٠٠). عند الإضافة بتركيزات منخفضة فإن مواد النشاط السطحي تكون حبيبات ذات من ٢٠-٣٠ جزئ مستديرة أو اسطوانية والتي تسمي (Micelles) أو الجزئيات أو الأيونات الغروية، البناء الجزيئ الضخم هذا يعمل مثل نقاط من المذيب العضوي مع غطاءات أيونية. الملوثات العضوية تتم إذابتها بواسطة لب (Micelles)، بينما الأيونات عديدة التكافؤ (المعادن الثقيلة) تكون مرتبطة بالغطاء الأيوني. النتيجة هي حبيبات كبيرة بما يكفي لطردها بواسطة غشاء الترشيح العالي. مواد النشاط السطحي الكاتأيونية (ذات الشحنة الموجبة) تستخدم لإزالة المواد العضوية ومواد النشاط السطحي الآن آيونية (Anionic) تستخدم لإزالة المعادن الثقيلة.

التقنية المختلطة التي تجمع الرباط البوليمر الانتقائي (Selective Polymeric Binding) مع الترشيح العالي تم بحثها كذلك لتحسين أداء الترشيح العالي في إزالة الزرنيخ، في هذه التقنية يتم أولاً خلط المياه الملوثة علي محلول البوليمر مثل (Polyethy Lamine) الذى يرتبط انتقائياً مع المعدن. يلي ذلك، تتم معالجة خليط الماء/البوليمر باستخدام غشاء الترشيح العالي الذى يحتجز الزرنيخ المتحد بينما يسمح للمياه المعالجة بالمرور. لقد أظهرت الاختبارات أن هذه التقنية مؤثرة في معالجة المياه ذات المحتوي المنخفض من الزرنيخ. مثال، معالجة مياه محتوية علي ٠,٣ جزء في المليون . زرنيخ قد أنتج مياه ذات محتوي أقل من واحد جزء في البليون من الزرنيخ (مايزيد عن نسبة إزالة ٩٩,٩%).

الاستخدامات:

عادة يستخدم الترشيح الفائق والترشيح العالي في عمليات مختلفة لإزالة الملوثات.

١. إزالة المعادن السامة المعقدة من مياه الصرف لتشطيب المعدن.
٢. تركيز المخلفات الزيتية من مياه شطف المعادن، مياه شطف تشكيل المعلبات، مياه شطف نظافة لفات الألومنيوم والصلب، ومياه صرف المنظفات الصناعية من نظافة شاسيات القطارات والطائرات.
٣. تركيز حمامات طلاء الترسيب الكهربي لإزالة الماء والملوثات.

٤. إستعادة الزيت من مستحلبات المخلفات من الزيت في عمليات تشغيل ودرفلة المعادن.

٥. إزالة الصبغات من مياه صرف الصناعات النسيجية.

٣. الديلزة الكهربية أو الفرز الكهربي: (Electrodialysis)

تعتمد الديلزة الكهربية علي أغشية التبادل الآيوني في مجال تيار كهربي ثابت لفصل الأيونات من المحلول، مثل أغشية التناضح العكسي فإن أغشية الديلزة الكهربية حساسة لترسيب الملوثات العضوية (Fouling). هذه الحساسية قد قيدت من استخدامات تلك التقنية في معالجة مياه الصرف، ولكن التطوير الذى حدث بالنسبة لعملية الديلزة الكهربية العكسية (Electrodialysis Reversal) قد قلل إلي حد كبير التعقيدات بسبب تلك الترسيبات.

الديلزة الكهربية التقليدية: Convential Electrodialysis

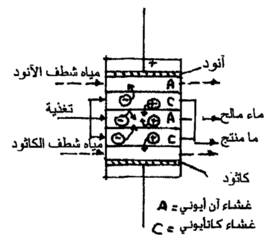
الشكل (١٢/٩) يبين مخطط لخلية الديلزة الكهربية. تتكون الخلية من آنود وكاثود معزولين بواسطة اثنين من أغشية الكاتأيون الانتقائية، ثلاث غرف تدفق السائل، واثنين من الأغشية الآن أيونية الانتقائية.

كل من الأقطاب يتم شطفه لإزالة التراكم المحلي للهيدروجين عند الكاثود، الأكسجين عند الآنود.

التغذية للبطارية تتم إدخالها إلي مسار التدفق بين الأغشية الكاتأيونية ولآن آيونية، الغشاء الكاتأيوني سوف يمرر فقط الكاتآيونات، والغشاء الآن آيوني سوف يمرر فقط الآن آيونات. عند استخدام شحنه تيار ثابت في الخلية.

فإن الكاتآيونات تنجذب نحو الكاثود (سالب الشحنة) والآن أيونات تنجذب نحو الآنود (موجب الشحنة). الأيونات في التغذية سوف تمر خلال الأغشية طبقاً لشحنتها، لذلك، تتم إزالة الأملاح من تدفقات الغذاء.

عند مقابلة آيون من تدفق الغذاء لغشاء إنتقائي لأيونات ذات شحنة معاكسة، فإن حركته نحو القطب المناسب تتعثر، لذلك فإن الأيونات عندئذ تستنزف من واحد من ممر التدفق وتتركز في ممر التدفق المجاور. بتنظيم خطوط تجميع الممرات المناسبة، فإنه يتم تجميع المياه المنتجة والمياه عالية الملوحة (Brine).



شكل(12/9) مخطط الخلية الديلزة الكهربية

عملية البلمرة العكسية : Reversible Electrodialysis Process

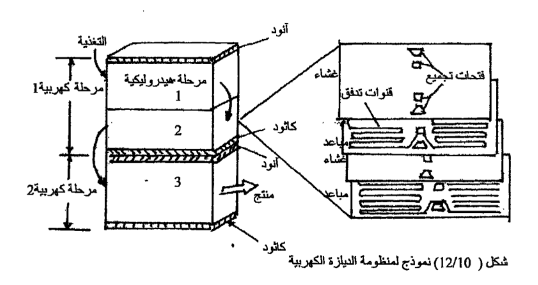
بهدف خفض ترسيب الملوثات العضوية فإن كل منشآت الديلزة الكهربية الجديدة تستخدم الديلزة الكهربية العكسية، والتى تعكس من آن إلي آخر قطبية خلايا الديلزة الكهربية. يتم ذلك باستخدام الأغشية التي تعمل بشكل أى من الطريقة الانتقائية الآن آيونية أو الكاتآيونية، أقطاب التيتانيوم المغطاة بالبلاتين التي يمكن أن تعمل كاثودات أو آنودات. في حالة عكس القطبية (Peversing Polarity) لخلايا الديلزة الكهربية، فإن التدفق إلي ومن الغرف المركزه والمستنفزه يتم عكسه. الترسيبات وطبقات السطح تميل إلي إعادة الإذابة أو أن تنظف طبيعياً عند عكس التدفق. بهدف عمل هذا التدفق المعاكس، فإنه يلزم نظم المحبس الآلي لاحتواء التغيرات في وظائف المكون. بالنسبة للنظم حيث الدورات كل ٢٠ دقيقة فإن انعكاس كل تدفق يتم بواسطة ١-٢ دقيقة غسيل والذي يزيل ترسيبات أى نواتج تلوث.

نظام عمل الديلزة الكهربية:

الشكل (١٢/١٠) يبين منظومة الديلزة الكهربية والتي قد تحتوى علي المئات من الخلايا في شكل الوضع الأفقي او الرأسي، الأغشية بسمك تقليدي ٠,٥ مليمتر ومسارات التدفق تتكون مباعدات بسمك واحد مليمتر ذات قنوات قطع توقف (Die-Cut) لتوزيع السائل فوق سطح الغشاء. المباعدات التبادلية تحتوي فتحات أنابيب التجميع لتدفق السائل: محلول التغذية في الماء الخالي من الأيونات. خارج، أو الماء المالح خارج. عند الاستخدام كمرحلة واحدة فإن كل الغرف التبادلية تعمل علي التوازى بعيداً عن أنابيب التجميع.

ممر واحد خلال خلية الديلزة الكهربية سوف ينتج نسبة الإزالة للملوحة من ٣٠ إلي ٦٠%. في حالة الرغبة في درجة أعلا من إزالة الملوحة فإن التغذية يجب أن تمر خلال مرحلة ثانية علي التوالي.

طبقاً لحجم المياه الجاري معالجتها، فإن منظومة الديلزة الكهربية قد تحتوي العديد من المراحل الهيدروليكية والكهربية، لذلك، فإن مياه التغذية قد تمر خلال مـــرحلتين ذات كاثودات وآنودات واحدة، ثم خلال المرحلة الأخيرة ذات الكاثودات والآنودات المنفصلة، الكل في نفس المنظومة. أحد المنتجين (Ionics) يستخدم مرحلة واحدة للمنظومة لمعدلات تدفق تزيد عن ٥٤٦ متر مكعب في اليوم ومراحل متعددة للمنظومة لتدفقات أقل من ٥٤٦ متر مكعب فى اليوم.



شكل (12/10) نموذج لمنظومة الديلزة الكهربية

الاستخدامات: Applications

حيث أن الديلزة الكهربية مناسبة فقط في إزالة أو تركيز المـــواد الأيونيـــة، فـــإن صناعة تشطيب المعادن. الطلاء المعدني هي أكبر سوق لتلك النظم.

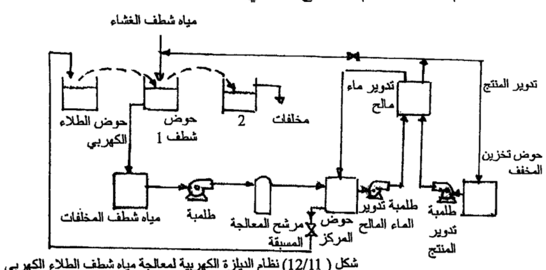
الشكل (١٢/١١) مخطط لنظام الديلزة الكهربية المستخدمة في معالجة مياه الشطف من خط الطلاء المعدني بالنيكل، المياه المحتوية علي أملاح النيكل من حوض الـــشطف رقم (١) يتم ضخها خلال مرشح المعالجة المسبقة. في حالة استخدام كيماويات عـــضوية في العملية، فقد يوجد مرشح الكربون المنشط بهدف إزالة المواد الصلبة العالقة التي يمكن أن تسبب حدوث ملوثات عضوية لمنظومة الديلزة الكهربية.

منظومة الديلزة الكهربية تعمل عند ضغط ٤٠ إلي ٦٠ رطل علي البوصة المربعـــة والمحلول الملحي المركز الذى يترك المنظومة يتم تدويره للتغذية حتي وصول التركيـــز المطلوب للنيل في السائل الملحي المركز إلي المقدار المطلـــوب. الكيماويـــات حـــوض

التركيز يتم تدويرها إلي أحواض الطلاء المعدني، والماء المنتج يتم تدويره إلي أحواض الشطف.

التحول الكلي في نظام الديلزة الكهربية هو ٩٠% أى أن ٩٠% من تدفق التغذية تتم استعادته كماء منتج. نظراً لوجود بعض التسرب للآيونات بين تدفقات الماء المالح والمنتج، فإن تركيز أملاح النيكل في الماء المنتج هو ١٠% تقريباً من التركيز في تدفق التغذية، تركيز الملح في التغذية، المركز، الماء المنتج كانت ١٤٢٨٠ ملجرام/لتر، ١٣٠٠ ملجرام/لتر علي التوالي.

عموماً، مساحة متطلبات الغشاء (أى التكاليف الرأسمالية) واستهلاك الطاقة يزداد مع الزيادة في تركيزات الأملاح الكلية المذابة، نتيجة لذلك في حالة عدم إنتاج تدفق ذو قيمة للمركز، فإن الديلزة الكهربية عموماً تكون محدودة لتدفقات غذاء ذات محتويات متوسطة من الأملاح الكلية المذابة، معظم النظم المتاحة تستخدم لمعالجة المياه الخمضاء (Brackish Water) ذات تركيزات من الاملاح الكلية المذابة أقل من ٥٠٠٠ ملجرام/لتر. في حالة إنتاج مركز ذو قيمة فإن الأملاح يمكن تركيزها إلي نسبة ٢٠% أو أكثر. هذا خارج مجال الاستخدام المجدى لنظم التناضح العكسي.



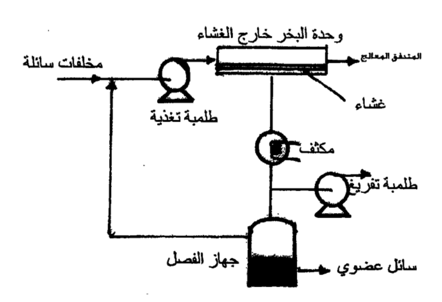
شكل (12/11) نظام الديلزة الكهربية لمعالجة مياه شطف الطلاء الكهربي

التبخير خارج الغشاء: Pervaporation

الإضافة إلي تقنيات الفصل الغشائي التقليدية ، فقد استخدمت طريقة جديدة للفصل الغشائي. وتسمي تلك التقنية نظام التبخير خارج الغشاء بالتدفق المتقاطع (Cross Flow Pervaporation systems) لإزالة المركبات العضوية المتطايرة من الماء. يمكن استخدام هذه التقنية لإصلاح وعلاج المياه الجوفية، مياه الغسيل للتربة لإزالة الأملاح، مياه الصرف التي تحتوي علي المذيبات، المنظفات الصناعية ، الجازولين. في عملية التبخير خارج الغشاء يستخدم الغشاء النفاذ العضوي المصنوع من البلمرات المخلقة

مثل مطاط السيليكون (Silicon Rubber). أو من البولي ايثيلين لامتصاص المركبات المركبات العضوية المتطايرة، انتقائياً من المياه الملوثة، كما هو موضح في الشكل (١٢/ ١٢) فإنه يتم ضخ المخلفات المائية السائلة محورياً خلال وحدة الغشاء. المركبات العضوية المتطايرة تتسرب خلال الغشاء وتسحب إلي الخارج بواسطة طلمبة تفريغ. الإنتقال خلال الغشاء يتم باستمرار التفريغ علي جانب النافذ (Permeate) من الغشاء أو الضغط الموجب علي جانب الغذاء. المكثف الذى يوضع فوق التيار لطلمبة التفريغ يكثف ويحتفظ بالأبخرة النافذة لمنع حدوث انبعاثات ضارة. المكثف ينفصل إلي المجال السائل المائي والمجال العضوي، يما يسمح بإزالة المواد العضوية.

طبقاً للملوثات العضوية ثم تحقيق معاملات تركيز ما بين ٥ إلي ٢٠٠ ضعف. وقد أمكن إزالة ما يزيد عن ٩٩% من التراي كلوروإيثيلين في ممر واحد. في حالة تعدد الممرات أو استخدام أغشية أكثر فقد تم خفض مستويات التراي كلوروإيثيلين من ٢٥٠ جزء في المليون إلي أقل من مستوي الكشف (أقل من واحد جزء في المليون). أداء الفصل لنظام التبخير خارج الغشاء بالتدفق المتقاطع يزداد مع زيادة درجة الحرارة، ولكن الحد الأعلي لدرجة الحرارة للغشاء هو ٣٥ْم.



شكل (12/12) مخطط لعملية التبخير خارج الغشاء

الفصل الثالث عشر

التجريد بالهواء والتجريد ببخار الماء

Air Stripping And Steam Stripping



١. مقدمة:

التجريد هو عملية طبيعية حيث يتم نقل الجزيئات المذابة من السائل إلي تدفق الغاز أو تدفق بخار الماء. القوة الدافعة لانتقال المادة يتم توفيرها بالتدرج في التركيز بين المجالات السائل والغاز، مع تحرك جزيئات المذاب من السائل إلي الغاز حتي الوصول إلي حالة الاتزان.

في التجريد بالهواء والتى يعني بها التنقية، يكون الغاز المتحرك هو الهواء، عادة عند درجة الحرارة والضغط العادي وعلاقة الإتزان الحاكمة هي قانون هنري. عند الاستخدام لمعالجة المخلفات الخطره، فإن تجريد الهواء يستخدم لإزالة الملوثات العضوية المذابة المتطايرة نسبياً من الماء أو من المخلفات المائية. تركيزات التغذية العملية تكون محدودة بحوالي ١٠٠ ملجرام/لتر من المواد العضوية. برج الحشو المصمم جيداً ويعمل بكفاءة والمستخدم كوحدة تجريد بالهواء (Airstripper) يمكن أن يحقق نسبة إزالة تزيد عن ٩٠% من المواد العضوية المتطايرة من الماء. المتبقي من عملية التجريد والتنقية بالهواء تشمل مياه معالجة، عادة مناسب لاعادة الاستخدام والغازات الملوثة الخارجه.

التجريد أو التنقية بالبخار تستخدم بخار الماء الحي كمجال غازي، في هذه الحالة، فإن الاتزان للبخار والسائل بين الماء والمركبات العضوية هو العلاقة الحاكمة للإتزان. كما في حالة التجريد بالهواء، فإن التجريد بالبخار استخدم بنجاح لإزالة المركبات العضوية الخطره من المخلفات المائية. التنقية بالبخار هي الأكثر استخداماً في أنه يمكنه إزالة المركبات الأقل تطايراً أو الأكثر إذابة والتي ليس من السهل إزالتها بالتجريد الهوائي.

امثلة، هي ميثيل إيثيل كيتون و بنتاكلوروفينول. التركيزات العالية من المذيب في الماء يمكن تداولها. كذلك، يتوقع إزالة أكثر من ٩٩%. كذلك فإن التجريد بالبخار

قد استخدم لإزالة المذيبات التي لا تذوب في الماء وتدويرها من مثل الملوثات غير المتطايرة مثل الزيت والشحوم ، الراتنجات المبلمرة، البويات. التجريد بالبخار ينتج تدفقات قاع معالجة وبخار علوي – البخار العلوي يتم تكثيفه للمعالجة التالية أو الاستعادة.

في هذا الفصل سوف يتم توفير معلومات حول كلا من التنقية بالهواء وبالبخار حيث يتم استخدامهم عادة في معالجة المخلفات الخطره.

٢. التجريد (التنقية) بالهواء: Air Stripping

القابلية للتطبيق:

التجريد بالهواء يفيد في إزالة المركبات العضوية المتطايرة من الماء او من تدفقات المخلفات المائية، المركبات العضوية المتطايرة ذات ثابت قانون هنرى أكبر من ١٠ جوي تكون قابلة للتجريد بالهواء عند درجة الحرارة العادية. تلك تشمل المذيبات المكلورة مثل (Methylene , 1,1,1,TrichloroEthane, Tetrachloro Ethylene, Chloride) المذيبات الأروماتية مثل البنزين والتولوين، التراي هالوميثان، التجريد الهوائي استخدم علي نطاق واسع في إصلاح الخزانات الجوفية الملوثة بالمذيبات، وخاصة المستويات المنخفضة من المذيبات المتطايرة، حيث يكون التلوث ناتجاً عن التسرب من الخزانات المدفونة تحت الأرض.

كذلك يمكن استخدام التجريد بالهواء لإزالة المواد المتطايرة من المخلفات المائية الصناعية المحتوية علي آثار من المذيبات المذابة.

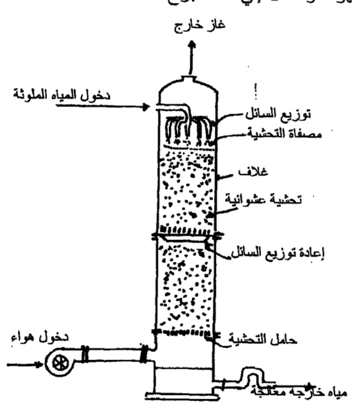
القيود لخواص المخلفات:

تطبيقات التجريد بالهواء تكون محدودة للمخلفات المائية السائلة المخففة مع ملوثات عضوية متطايرة أقل من حوالي ١٠٠ ملجرام/لتر. المواد الصلبة في تدفقات المخلفات يلزم إزالتها قبل التجريد بالهواء. أملاح الحديدوز الموجودة طبيعياً في المياه الجوفية الملوثة يتم أكسدتها بالإلتصاق مع الهواء في برج التجريد، أيدروكسيد الحديديك الناتج سوف يرسب علي التحشية بما يزيد من النقص في الضغط خلال البرج وخفض المساحة السطحية المتاحة لالتصاق الهواء – الماء. لتجنب تلك المشكلة، فإن الحديد يلزم أكسدته واستعادته بالترشيح فوق التيار لوحدة التجريد بالهواء.

وصف العملية:

رغم أنه يمكن تحقيق الانتقال للمواد المتطايرة من الماء إلي الهواء في الأحواض المهواة، الرشاشات أو أبراج الرش فإن التجريد بالهواء يتم بكفاءة في برج الحشو مع التدفق المعاكس للهواء والماء. مثل هذا التجهيز موضح في الشكل (١/ ١٣).

يتم ضخ الماء الملوث إلي أعلا البرج وتوزيعه بانتظام عبر الحشو، حيث يتدفق إلي أسفل في طبقة رقيقة علي طول أسطح الحشو. يتم دفع الهواء عند قاع البرج حيث يتدفق إلي أعلا، ملتصقاً مع الماء، عملية برج الحشوتوفر مستوى عالي من الإضطراب ومساحات سطحية كبيرة جداً لانتقال المادة، المواد العضوية المتطايرة تنتقل من الماء إلي الهواء وتحمل إلي قمة البرج.



شكل (13/1) برج الحشو بالتجريد بالهواء

التجريد بالهواء في برج الصواني:

في برج التجريد الهوائي بالصواني يتم استخدام نفس التصميم كما في حالة التهوية لبرج الحشو حيث تستخدم الصواني بدلا من الحشو العشوائي. في برج

الصواني تكون المياه الملوثة طبقة رقيقة علي صواني التجريد. الهواء الذى يتم دفعة عند قاعدة البرج يتدفق إلي أعلا خلال ثقوب عديدة في قاع الصانية، بما ينتج عنه رغاوي من الفقاعات. في برج التجريد بالصواني يكون الهواء مسئولاً عن توفير المساحة السطحية لانتقال المادة بالإضافة إلي تطاير الملوثات القابلة للتجريد. أداء برج الصواني يمكن عند ارتفاع نسبة الهواء إلي الماء. كذلك يمكن العمل عند العديد من معدلات التدفق وكذلك سهولة الصيانة وخاصة في إزالة الترسيبات والترسيبات الأخرى من الملوثات العضوية.

اعتبارات التصميم:

يتكون برج الحشو للتجريد الهوائي من غلاف البرج، عادة التحشية، داخل البرج الذى يشمل موزع السائل، وتجهيزات إعادة التوزيع، لوح حمل التحشية، ووسادة إزالة الرطوبة الضبابية، الطلمبات والمواسير للماء، ونافخ لتوفير الهواء إلي قاعدة البرج.

مواد الصنع لإنشاء غلاف البرج هي البلاستيك المقوي بالشعيرات، الألومنيوم الصلب الكربوني المغطي، والصلب المقاوم. التحشية من البلاستيك عادة تكون من البولي إيثيلين أو من البولي بروبيلين خفيف الوزن، مقاوم للتآكل وغير مكلف. يمكن استخدام التحشية من السيراميك أو من الصلب عند التشغيل في درجة الحرارة العالية.

استمرار تجانس تدفق المياه خلال برج التحشية من متطلبات كفاءة العمل. موزعات التغذية يمكن أن تكون من أنواع مختلفة من الصواني، الأحواض، الهدارات، فتحات الرش، المواسير.

في حالة الأبراج الطويلة يمكن وضع تجهيزات إعادة توزيع السائل (Liquid Redistributers) الصواني أو الحلقات عند فواصل حوالي ١٠ قدم (٣,٠٤٨ متر) لإعادة توجيه أى قنوات مائية علي طول جدار البرج ثانياً إلي التحشية.

العناصر الحاكمة في تصميم التجريد بالهواء هي معدل تحميل السائل، نسبة الهواء إلي الماء، ارتفاع التحشية، وخواص تحشيه البرج، يتراوح القطر التقليدي للبرج من واحد إلي ١٢ قدم (٠,٣ إلي ٣,٦٦ متر) وارتفاعات التحشية من ٥ إلي ٥٠ قدم (١,٥ إلي ١٥,٢ متر). معدلات تحميل السائل هي عموماً من ٥ إلي ٣٠ جالون في الدقيقة علي القدم المربع النسب الحجمية للهواء إلي الماء تمكن أن تنخفض حتي ١٠ :

١ أو ترتفع حتي ٣٠٠ :١. توجد أنواع مختلفة من مواد الحشو من البلاستيك. الشكل (١٣/٢) يوضح أشكال مختلفة لمادة التحشية.



شكل (13/2) أنواع الحشو العشوائي للبرج

الاثر البيئي:

التجريد بالهواء يحول مشكلة تلوث الماء إلي مشكلة تلوث الهواء. الغازات التي تخرج من قمة البرج تحتوي كل المركبات العضوية المتطايرة السامة التي تم إزالتها من المخلفات المائية. بسبب التخفيف مع هواء التجريد والتشتت في الجو، فإن مقدار مشكلة تلوث الهواء هذه وما يرتبط بها من أخطار صحية يمكن اعتبارها أنها مهملة. ولكن في حالة عدم قبول صرف المواد العضوية السامة فإنه يلزم عمل إجراءات التخلص من تلوث الهواء. توجد طريقتان لذلك، وهما الادمصاص بالكربون في مجال البخار، وحرق الدخان.

شلال التجريد بالهواء: Cascade Airstripping

التجريد التقليدي بالهواء هي الطريقة المناسبة عند تجريد الملوثات عالية التطاير من الماء. ولكن ، تجريد الملوثات الشبه متطايرة ومنخفضة التطاير يكون صعباً بسبب الأحمال العالية وعمق التحشية الكبير ومعدلات تدفق الهواء المطلوبة للحصول علي انتقال المادة الضروري لتحقيق كفاءة إزالة أعلا. المعدل العالي لتدفق الهواء الذى يؤدي إلي زيادة الخفض في الضغط عبر عمق التحشية يتطلب مدخلات طاقة أعلا بما يزيد من التكاليف.

للتغلب علي تلك القيود للتجريد التقليدي للهواء، فقد تم تطوير التنقية وهذه التنقية هي شلال التجريد بالهواء. في شلال التجريد بالهواء. يتم توزيع تدفق الهواء خلال كل

عمق التحشية وليس مجرد دفعة خلال قاع البرج. فى الواقع معدلات تـدفق الهـواء لشلال التجريد بالهواء تكون منخفضة عند قاع البرج وتزداد مع حركة مدخلات الهواء من القاع إلي قمة البرج. لأن تدفق الهواء يكون موزعاً علي التحشية خلال عمقهـا، فإن ثبات التدفق الداخل من الهواء الطازج يحافظ علي التدرج في التركيز عند مستوي عالي. هذا نتيجة تخفيف تدفق الهواء الملوث مع سريانه إلي أعلا خلال البرج. هـذا التدرج العالي في التركيز يحسن من معدل إنتقال المادة. انتقال المادة العالي ينتج عنه تصميم برج الحشو ذو عمق أقل. كذلك، نظراً لأن تدفق الهواء لا يتغلب علي مقاومة التدفق فوق كل عمق التحشيه، فإنه يوجد خفض قليل في ضغط الهواء خـلال عمـق التحشية. عمق التحشية القصير وقلة الفقد في الضغط ينتج عنه خفض في متطلبـات الطاقة. إنخفاض متطلبات الطاقة يجب أن تترجم إلي تكـاليف معالجـة أقـل. أحـد الدراسات أظهرت أن تكلفة المعالجة لشلال التدفق بالهواء يصل إلي حوالي ١٥% اقل من التجريد التقليدي بالهواء.

غشاء التجريد بالهواء: Membrane Air stripping

التقنية الأخرى التي تبحث التغلب علي محددات التجريد التقليدي بـالهواء هـي غشاء التجريد بالهواء الذى يعرف عند حالة الاتزان بقانون هنري. وهو يستخدم كذلك مساحة سطحية وإلتصاق بين مجالين لإحداث الإزالة للتلوث. انتقال المادة يتم بالتدرج في التركيز. الفرق الوحيد بين غشاء التجريد بالهواء وتهوية برج الحشو هي حقيقة أن المساحة السطحية يتم امدادها بغشاء الشعيرة الجوفاء. المياه الملوثة تمر خلال داخـل الشعيرات الجوفاء والهواء يتدفق في اتجاه معاكس علـي طـول الـسطح الخـارجي للشعيرات. عمليات غشاء التجريد بالهواء لها بعض المميزات مقارنة بتهويـة بـرج الحشو. يمكن استخدام معدلات تدفق هواء منخفضة لإزالة التلـوث. الـتخلص مـن القنوات المائية (Water Channeling) وبالتالي قصر المسافة (Short-Circuiting) للنظام يتم التخلص منه مع استخدام وحدة الغشاء. نظراً لأن المساحة السطحية لا تعتمـد علـي الالتصاق بين المجالين، فإنه يمكن التحكم مستقبلاً في تدفقات كلا المجـالين. وحـدة الغشاء يمكنها الحصول علي معدلات انتقال مادة أعلا من تهوية بـرج الحـشو مـع متطلبات معدلات منخفضة لتحميل الهواء زيادة معدلات انتقال المادة تـسمح للنظـام بإزالة المركبات قليلة التطاير بكفاءة أعلا.

نظراً لأن وحدة الغشاء يمكنها العمل أفقياً، فإن ضغط البخار ينخفض فقط إلـــي المستوي اللازم للتغلب علي مقاومة التدفق خلال الشعيرات الجوفاء، بالمقارنة، أبراج الحشو عادة تتطلب ماء ليتم ضخه بارتفاع ٥-١٠ متر إلي قمة برج الحشو. السلبية في استخدام غشاء التجريد الهوائي تقع في انخفاض الضغط في مجال الهواء، حيث الزيادة في معدلات تحميل الهواء ينتج عنها خفض كبير في ضغط الهواء خلال الوحدة.

التهوية بالشلال المائل: Inclined Cascade Aeration

التهوية بالشلال المائل عملية كانت مصممة أصلاً لأكسدة مياه الـصرف فـــي تكرير السكر. في هذه العملية، يتم ضخ الماء إلي قمة سطح مائل معرج. المـــاء يـــتم إطلاقه حيث يتدفق فوق السطح بالجاذبية. إضطراب سائل الماء الملوث يسبب انتقـــال المادة للمواد العضوية ذات الإذابة المنخفضة من الماء إلي الهواء. تركيز المركبـــات العضوية المتطايرة في مجال الهواء تظل منخفضة لأن الهواء يتم استبداله باســـتمرار في الجو المفتوح. مع زيادة زاوية السطح المائل فإن السائل الداخل يزداد اضـــطرابه بما يحسن من معدل الإزالة للمركبات العضوية المتطايرة. وقد ثبت أن معاملات إزالة الادمصاص (Desorbtion) باستخدام التهوية بالشلال المائل كانت أعلا من تلك بواسطة أبراج الحشو. وكذلك فإن تلك التنقية تعتبر منخفضة التكاليف حيث التكاليف هي ضخ الماء إلي ارتفاع السطح المائل. كذلك فإن السطح يمكن صناعته من مواد غير مكلفة.

وسلبية هذه التنقية هي تلوث الهواء الجوي بما يسبب مشاكل في المنـــاطق ذات الكثافة السكانية العالية.

التجريد ببخار الماء: Steam Stripping

كما في حالة التجريد بالهواء فإن التجريد ببخار الماء يمكن اســـتخدامه لإزالـــة المركبات العضوية المتطايرة من الماء أو من تدفقات المخلفات السائلة المائية ولكـــن، التجريد بالبخار أكثر قبولاً للتطبيق، حيث يمكنه معالجة.

١. المخلفات المائية الملوثة بالمركبات الأكثر إذابة والأقل تطـــايراً ولـــيس ســـريعة التجريـــد بـــالهواء، متـــضمنه الأســـيتون، الميثـــانول، والبنتاكلوروفينول.
٢. التركيزات العالية من المركبات العضوية المتطـــايرة فـــي المخلفـــات المائية.

٣. المخلفات غير المائية مثل المذيبات العادمة الملوثة بملوثات غير متطايرة.

التجريد بالبخار لا يستخدم في إزالة الملوثات من المياه الجوفية نظراً لإرتفاع التكلفة حيث التجريد بالهواء يكون مناسباً، ولكن التجريد بالبخار قد حقق نجاحات في إزالة الملوثات من المياه الجوفية المحتوية علي الكتيون، الكحولات والمذيبات المكلورة حتي ١٠٠٠ جزء في المليون. يمكن استخدام تجريد الهواء في معالجة مياه الصرف الصناعي، وخاصة حيث يمكن استعادة الملوثات العضوية لإعادة الاستخدام تركيزها لتحقيق كفاءة التدمير في الموقع. أمثلة، تجريد الميثانول، التيربنتين، الفينولات والمركبات العضوية الكبريتية من مياه صرف صناعة الورق، وإزالة المواد ذات الغليان العالي مثل المبيدات، (الألدرين)، سوائل الانتقال الحراري (Biphenyl) من مياه صرف العمليات الصناعية.

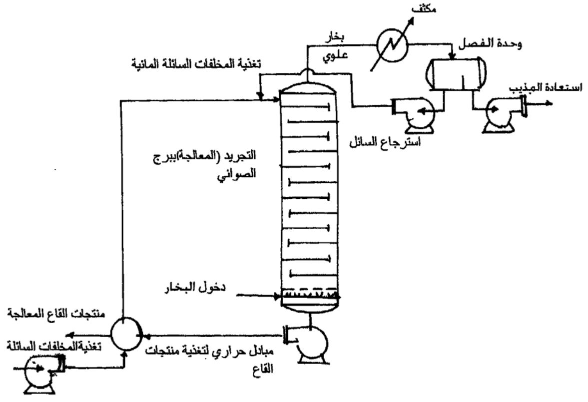
قيود خواص المخلفات:

المواد الصلبة العالقة يتم إزالتها من تدفق المخلفات قبل التجريد بالبخار لتجنب حدوث الترسيبات من الملوثات العضوية علي الحشو أو الانسداد لأبراج الصانية، التجريد بالبخار لا يكون مناسباً لمعالجة المخلفات المائية إذا كان التلوث العضوي غاز غير قابل للتكثيف مثل فينيل كلورايد الملوث الغازي يترك البرج مع الأبخرة ولكن لا تكن إسالته في المكثف. ولكن الغاز يتم صرفه في الهواء، بما يسبب مشكلة تلوث الهواء.

وصف العملية:

التجريد بالبخار هو عملية التقطير الجزئي المستمر بدون تكرير. الشكل (١٣/٣) مخطط لعملية التجريد بالبخار، تدفق الغذاء يدخل قمة برج التحشية أو الصواني.

لا يوجد إعادة غليان (Reboiler) ، ولكن البخار الحي يتم حقنه مباشرة عند قاع البرج. عند تجريد المخلفات الرطبة بالبخار فإن الناتج عند القاع يكون ماء نقي نسبياً. البخار العلوي يتكون من خليط من الأبخرة العضوية والبخار. يتم تكثيفه في مبادل حرارى يعمل بتبريد الهواء ويجمع في حوض تجميع حيث يتم فصل المواد العضوية غير المذابة والمجال المائي بالجاذبية، المجال المائي المشبع بالملوثات العضوية يمكن جمعه مع التغذية وعودته إلي قمة وحدة التجريد المجال العضوي يمكن استعادته لإعادة الاستخدام كمذيب أو كوقود، في حالة الملوث العضوي المذاب تماماً في الماء (مثل الأسيتون) فإنه لا يوجد فصل للمجالات. المنتج العلوي المكثف يكون محلول مائي مركز الذى يمكن معالجته بعد ذلك أو تدويره.



شكل(13/3) المعالجة والتجريد بالبخار

اعتبارات التصميم:

المعدات المستخدمة في عملية التجريد بالبخار تشمل برج حشو أو صواني، غلاية أو مولد للبخار، مكثف يعمل بتبريد الماء ، صب المقطر من الماء إلي آخر (Distillate Decanter)، طلمبات ، مواسير للتغذية .. إلخ. معظم وحدات التجريد بالبخار تعمل عند الضغط الجوي،ولكن العمل عند التفريغ يمكن استخدامه لخفض متطلبات البخار.

نظراً لأن التجريد بالبخار يعمل قريباً من درجة حرارة غليان الماء (١٠٠°م) فإن استخدام البلاستيك لا يكون مناسباً، المستخدم عادة هو الأبراج وما بداخلها من الصلب المقاوم. في حالة التحشية وليس الصواني فإن التحشية يمكن أن تكون من الصلب أو من السيراميك.

التجريد بالبخار هو عملية مستهلكة للطاقة. يمكن تحسين اقتصاديات العملية باستخدام تقنيات ترشيد الطاقة. استخدام منتجات القاع مع المبادل الحراري للتسخين المسبق لتدفق الغذاء، حيث يتم تبريد تلك المنتجات تمهيداً لصرفها، كذلك مصانع

الورق المستخدمة للتجريد بالبخار لإزالة الميثانول، التيربنتين، المركبـــات العـــضوية الكبريتية من المخلفات المائية تحقق خفض في الطاقة باستخدام البخار من المبخـــرات عديدة التأثير المتاحة كمائع للتجريد.

الأثر البيئي:

تجريد البخار ينتج تدفقات مناسبة للصرف علي الصرف الصحي أو المسطحات المائية، أو لإعادة الاستخدام في عمليات صناعية، طبيعة المقطر العلوي تتوقف علـــي خواص الإذابة للملوثات العضوية، إذا كانت المواد العضوية مذابة أو عالية الإذابة في الماء فإن المقطر يتم تركيزه في تدفق مائي والذى قد يتطلب معالجـــة تاليـــة ولكنـــه مناسب للتدوير وإعادة الاستخدام. في مثل هذه الحالات، يمكن اعتبار التجريد بالبخار كتقنية طبيعية لخفض المخلفات أو التركيز إلي حجم أصغر قابل للمعالجـــة بـــالطرق الكيماوية البيولوجية، الحرارية. إذا كان الملوث العضوي قليل الذوبان في الماء فـــإن التدفق العلوي المكثف ينفصل بالجاذبية إلي المجالات العضوية والمائية.

مكثف التجريد بالبخار يتم صرفه في الجو والذى يكون له تأثير بيئي ضار في حالة تجريد مواد عضوية سامة غير قابلة للتكثيف مثل الفينيل كلورايد فإنه يلزم فـــي تلك الحالات عمل إجراءات حماية الهواء من التلوث.

الفصـــل الرابـــع عشـــر

خفض التلوث والاستعادة

Waste Reduction And Recovery



١. مقدمة:

يتم دائماً إنتاج مواد مخلفات صلبة، سائلة أو غازية خلال صـــناعة أى منـــتج. بالإضافة إلي إحداث أخطار بيئية ، فإن تلك الملوثات تمثل فقدا لمواد ثمينة وطاقة من عملية الإنتاج وهذا يتطلب استمارات كبيرة للتحكم في الملوثات، عادة، الـــتحكم فـــي التلوث يتم عند نهاية الماسورة وخلـــف البـــار (End Of The Pipe) and (Back door) ونظـــام الإدارة هذا يتطلب إمكانيات بشرية وطاقة ومواد وتكلفة مالية. مثل هذا النظام يزيـــل الملوثات من مصدر واحد، مثل مياه الصرف، ولكن يتم وضعها في مكان آخر مثـــل الردم الأرضي. لذلك فإن أهمية خفض التلوث خلال العمليـــة الـــصناعية أصـــبحت واضحة لكثير من الصناعات. وتم ذلك بالنظر نحو أهداف حماية البيئة وليس مقاومة التلوث فقط.

خفض الملوثات ليس مفهوماً جديداً ولكنه بدأ منذ بدء تصنيع المنتجات. لقـــد تطـــورت تقنيات خفض الملوثات، حيث أصبحت بالإمكان استخدامها لأى عملية صناعية بدءاً بصناعة الورق حتي الصناعات الحربية، التقنيات المتاحة التي تتراوح مـــن تغييـــرات بـــسيطة فـــي العمليات الصناعية إلي المعقدة تقع في أربعة أنواع كما هو موضح في الجدول (١٤/١).

جدول (١/ ١٤) أنواع تقنيات خفض الملوثات

الرقابة والتحكم في المواد
تطوير عملية الإنتاج
• طرق التشغيل والصيانة.
• استبدال الخامات والمواد.
• تطوير معدة الإنتاج.
خفض الحجم:
• الفصل من المنبع.
• التركيز.
الاستعادة:
• الاستعادة في الموقع.
• الاستعادة بعيداً عن الموقع.

تقنيات خفض الملوثات يتم استخدامها معاً وذلك لتحقيق أقصي تأثير بأقل تكلفة.

اختيار تقنيات خفض معينة يجب أن يبني علي معلومات دقيقة نحو تدفق المخلفات وتكلفة إداراتها. يتم ذلك بعمل برنامج خفض الملوثات كمدخل لنظام إدارة المخلفات. مكونات برنامج خفض الملوثات تشمل طرق جمع المعلومات، تقييم البدائل. ومعرفة تكلفة تقنيات خفض التلوث. بعد التعرف، يمكن تنفيذ التقنيات لتصبح جزءًا من منظومة الإدارة والتشغيل.

عند تقييم بدائل خفض التلوث فإنه يجب أن يراعي التأثير علي كل تدفقات المخلفات وليس الملوث المستهدف فقط. فمثلاً، عند التغيير من النظافة بالمذيب إلي النظافة بالماء للتخلص من إنتاج مخلفات خطره، فإنه يمكن بذلك زيادة الحمل العضوي لمياه الصرف. هذه الزيادة قد تكون إلي الحد الذى لا يمكنها من الصرف طبقاً للمعايير المقررة، حيث تتطلب معالجة مسبقة بما يزيد من التكاليف.

يجب مراعاة أن التقنية فقط سوف لا تقلل من المخلفات ولكن الأمر كله يعتمد علي القائمين عليها، ولذلك فإن مستوي هؤلاء وإعدادهم يحقق نجاح برنامج خفض التلوث.

٢. إدارة الموجودات من المواد:

التحكم الجيد علي المواد الخام، المواد الوسيطة، والمنتجات النهائية وتدفقات المخلفات المصاحب للإنتاج يعتبر التنقية الهامة لخفض التلوث. في كثير من الحالات، تكون المخلفات مجرد مواد خام التي أصبحت غير مناسبة للاستخدام أو ملوثة أو مخلفات من الانسكابات أو من المنتجات النهائية التالفة، تكلفة التخلص من تلك المواد لا تشمل فقط تكلفة التخلص ولكن تكلفة المادة الخام نفسها أو المنتج هذا الفقد يشكل حملاً كبيراً علي أى شركة.

قبل إنتاج أي منتج جديد، فإنه يلزم تقييم جيد للمواد والعمليات المستخدمة في الإنتاج، عندئذ فإن استخدام مواد خطره يمكن خفضه أو إبعاده قبل البدء في الإنتاج.

مشكلة أخرى وهي طرق تداول المخلفات. المخلفات يجب أن يتم تداولها وكذلك إدارتها مثل المنتج النهائي، إمكانية التلوث للمخلفات النظيفة أو المعاد استخدامها قد يقلل أو يبعد أى استعادة أو إعادة الاستعمال.

موضوع آخر، الخاص بالتحكم في المواد هو بشراء المواد بالكمية المناسبة وفي الوعاء المناسب. في حالة استخدام كميات كبيرة من المخلفات فإن الشراء بكميات كبيرة يقلل من إنتاج المخلفات في كل من الفقد من المنتج، والفوارغ. ولكن الحاويات الصغيرة قد تكون أفضل إذا كانت المادة لا تستخدم بكميات كبيرة، وأن عمرها قصير، بعض المواد يتم شراءها في أوعية يتم استعادتها، بما يبعد وجود أوعية فارغة في المخلفات. في بعض الحالات، المواد الخام مثل مواد التلوين (Pigments)

والمبيدات(Biocides) يمكن تعبئتها في أكياس صغيرة مذابة بما يسمح للمادة والوعاء أن يتم استخدامهم في عملية الإنتاج.

التحكم في المادة: (Material Control)

التحكم في المادة يشمل حفظ وتخزين المادة الخام، المنتجات، المخلفات من العملية ونقل تلك المواد خلال العملية، طرق إحكام المادة المناسبة تضمن التداول الصحيح للمادة الخام واستخدامها في عملية الإنتاج والتي تصبح من المخلفات.

يمكن خفض الفقد في المادة خلال إجراء الأداء الجيد في عملية الإنتاج، زيادة الصيانة، وتدريب العمالة. كثيراً من التقنيات التي يمكن استخدامها لخفض الفقد في المادة سيتم مناقشتها طبقاً لطرق التشغيل والصيانة.

أ. تطوير عمليات الإنتاج:

تطوير كفاءة عملية الإنتاج يمكن أن يقلل كثيراً من إنتاج المخلفات عند المصدر. التقنيات المتاحة تتراوح ما بين الحد من التسرب ومنعه من معدات الإنتاج إلي تطوير معدة الإنتاج نفسها. تقنيات خفض التلوث تشمل تحسين طرق التشغيل والصيانة تغيير المواد المستخدمة في الإنتاج، تطوير المعدة المستخدمة أو شراء معدة بديلة.

ب. تطوير طرق التشغيل والصيانة:

إن تحسين طرق التشغيل هو من الطرق البسيطة والسهلة لتحقيق أفضل استخدام للمواد الخام في العملية الإنتاجية، مثلاً، النظافة الجافة، وتحسين جمع وتداول المخلفات والتي أحدثت تغيرات في الآتي:

- خفض استخدامات المياه المستخدمة في النظافة بنسبة ٣٠%.
- عدم الحاجة إلي ملء الردم الأرضي بالمخلفات الصلبة.
- خفض الحمل العضوي في مياه الصرف بنسبة ٨٠%.

التحول إلي مواد أقل خطورة:

المواد الخطرة أما في تصنيع المنتج أو للإنتاج يمكن أن يتم استبدالها بمادة أقل خطورة أو بمادة غير خطره، إعادة صيانة المنتج لاحتواء مواد أقل خطورة سوف يقلل من المخلفات الخطره المنتجة في خلال صياغة المنتج وفي الاستخدام النهائي، المادة الأقل خطورة المستخدمة في عملية الإنتاج سوف يقلل من كمية المخلفات الخطره المنتجه، بما يقلل من تكلفة معدات المعالجة اللازمة لمطابقة المعايير المقررة، بعض أمثلة تغيرات المادة موضح في الجدول (٢/ ١٤).

جدول (١٤/٢) أمثلة لخفض المخلفات من خلال تغيير المادة

الصناعة	تغير المادة
النسيج	• خفض الفوسفور في مياه الصرف بخفض الكيماويات المحتوية علي الفوسفور • استخدام الأشعة فوق البنفسجية بدلاً من المبيدات (Biocides) في أبراج التبريد. • استبدال نظام اللاصق ذو الأساس من المذيب بنظام الأساس المائي بنظام لا تكس لأكليريك. • إعادة استخدام مياه الشطف كمياه تعويض لحمام التبييض الذى يقلل من الحمل العضوي في مياه الصرف.
الطلاء المعدني	• استبدال حوض السيانيد للطلاء المعدني بالكادميوم بدون السيانيد

تطوير أو تغيير المعدة:

يمكن خفض إنتاج الملوثات باستخدام معدة أكثر كفاءة أو بتطوير المعدة المستخدمة لتحسين تقنيات الإنتاج.

٣. خفض حجم المخلفات:

خفض الحجم يشمل تقنيات فصل المخلفات السامة، الخطره و/أو المخلفات القابلة للاستعادة من إجمالي تدفق المخلفات. التقنيات المتاحة تتراوح من مجرد فصل الملوثات عند المنبع إلي تقنيات التركيز المعقدة. تلك التقنيات يمكن تقسيمها إلي قسمين وهما: الفصل عند المنبع (Source Segregation) وتركيز الملوثات (Waste Concentration).

فصل المخلفات عند المنبع:

فصل المخلفات في كثير من الحالات تعتبر تقنية بسيطة واقتصادية لخفض الملوثات. فمثلاً، عند فصل المخلفات عند مصدر إنتاجها وتداول كلا من المخلفات الخطره وغير الخطرة كل علي حدة، فإن حجم المخلفات يقل وكذلك تقل تكلفة الإدارة وكذلك، فإن المخلفات غير الملوثة أو غير المخففة يحتمل إعادة استخدامها في عملية الإنتاج أو عمل إجراء استعادتها.

الفصل ينطبق علي العديد من المخلفات وعادة يشمل تغيرات بسيطة في طرق التشغيل. فمثلاً، في صناعة تشطيب المعادن ، فإنه يمكن معالجة المخلفات التي تحتوي علي أنواع مختلفة من المعادن كل علي حدة بحيث يمكن استعادتها من الحمأة. المذيبات العادمة أو الزيت العادم الذى تم فصله من المخلفات الصلبة أو السائلة الأخري يمكن إعادة تدويره. إذا تم فصل مياه الصرف المحتوية علي معدن سام من مياه الاستخدام غير الملوثة فإن حجم المياه اللازم معالجتها يتم خفضه.

التقنية المستخدمة عادة لفصل المخلفات هي بجمع وتخزين مياه الصرف أو المذيبات المستخدمة في نظافة المعدة (مثل الخزانات ،المواسير، الطلمبات) لإعادة الاستخدام في عملية الإنتاج. هذه التقنية تستخدم بواسطة صناعات الأحبار، البويات، والكيماويات والصناعات المعدنية. فمثلاً، منشأة للطباعة تفصل وتجمع التولوين المستخدم عمليات النظافة لاسطوانات الطباعة. يفصل التولوين المستخدم حسب نوع ملوث الحبر ولونه، فإنه يمكن إعادة استخدامه لتخفيف نفس نوع ولون الحبر.

تركيز المخلفات:

العديد من التقنيات تستخدم في خفض حجم المخلفات من خلال المعالجة الطبيعية، تلك التقنيات تزيل مكون من المخلفات مثل المياه. مثل، تقنيات التركيز المستخدمة عادة لإزالة المياه من حمأة مياه الصرف بنسبة ٩٠%. طرق التركيز المتاحة تشمل الترشيح بالجاذبية والتفريغ، التبخير، الترشيح الفائق والعالي، التناضح العكسي، الترشيح بالضغط (Filter Press) ، التجفيف بالحرارة، والدمج. في بعض الحالات التركيز لتدفق المخلفات قد يزيد من احتمال إعادة الاستخدام للمادة. فمثلاً، مجففات الترشيح بالضغط أو الحمأة يمكن أن تزيد تركيز المعادن في معالجة حمأة مياه صرف الطلاء المعدني.

٤. إستعادة المخلفات:

استعادة المخلفات عملية اقتصادية، حيث يمكن عملها في الموقع أو في موقع آخر، تقنيات استعادة المخلفات تساعد في تجنب التخلص من المخلفات، وخفض تكلفة المواد الخام، وإمكانية توفير دخل إضافي من بيع المخلفات. إستعادة المخلفات يتم اعتبارها فقط بعد كل بدائل خفض التلوث الأخرى. الاستخدام المؤثر للاستعادة يتوقف علي فصل الملوثات التي يمكن استعادتها من مخلفات العملية أو المادة الغريبة، هذا الفصل يؤكد أن المخلفات ليست ملوثة وأن تركيز المادة القابلة للاستعادة عند أقصاه. إستعادة المخلفات يمكن أن تحدث في الموقع أو مكان آخر لديه الامكانيات التقنية.

الاستعادة في الموقع:

في معظم الحالات يكون أفضل مكان للاستعادة هو وحدة الإنتاج. يمكن استعادة المخلفات عند نقطة الإنتاج حيث احتمال التلوث بمادة مخلفات أخرى يقل، كما في حالة الأزمات عند التداول والنقل لمواد المخلفات. المخلفات التي تكون نسخة ملوثة من المواد الخام المستخدمة في عملية الإنتاج يفضل تدويرها في الموقع. مثل تلك الاستعادة تمكن من خفض تكلفة شراء المواد الخام والتخلص من المخلفات.

بعض تدفقات المخلفات يمكن أن يتم توجيهها مباشرة إلي وحدة الإنتاج الاصلية كمادة خام. يتم ذلك عند التلوث القليل لمادة المخلفات. المخلفات ذات التلوث القليل يمكن أحياناً إعادة استخدامها في العمليات التى لا تتطلب مواد ذات نوعية أعلا. فمثلاً، المذيبات العادمة ذات النوعية الجيدة المنتجة خلال الصناعات الاليكترونية يمكن إعادة استخدامها في عمليات إزالة الشحوم للمعادن الأقل حساسية، أو أن مادة المخلفات الكاوية يمكن إعادة استخدامها لمعالجة تدفقات المخلفات الحامضية.

بعض المخلفات قد تحتاج لبعض أنواع التنقية قبل إعادة الاستخدام . تقنيات التنقية تتراوح من الترشيح البسيط إلي التبلر بالتجميد.

الاستعادة في موقع أخر:

يمكن استعادة المخلفات في موقع آخر عند عدم توفر المعدة اللازمة في الموقع، وفي حالة عدم توفر المخلفات الكافية لتكون عملية الاستعادة اقتصادية، أو في حالة عدم إمكان إعادة استخدام المادة في عملية الإنتاج.

الباب الرابع 4

المعالجة الطبيعية والكيميائية

الفصل الخامس عشر :

الترشيح والفصل

الفصل السادس عشر :

الترسيب الكيميائي

الفصل السابع عشر :

تكنولوجيا التجمد والتثبيت

الفصل الثامن عشر :

الأكسدة الكيميائية والاختزال

الفصل التاسع عشر :

التبخر خارج الغشاء

الفصل العشرون:

المعالجة بالأوزون

الفصل الحادي والعشرون:

التبخير

الفصـــل الخامس عشر

الترشيح والفصل

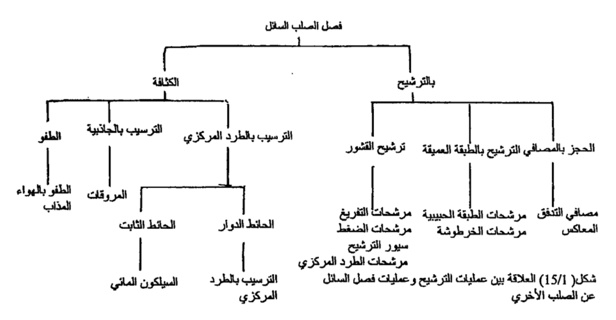
Filteration And Separation



١ مقدمة:

الترشيح هو طريقة لفصل الجسيمات الصلبة من السائل باستخدام وسط مساحي. القوة الدافعة في الترشيح هي التدرج في الضغط ، بسبب الجاذبية ، قوة الطرد المركزي، التفريغ، الضغط الأعلا من الضغط الجوي، في هذه الدراسة سيتم تناول الفصل للمواد الصلبة من الوسط السائل.

العلاقة بين الطرق المختلفة للترشيح وبين عمليات فصل الصلب عن السائل الآخر موضحة فى الشكل (١٥/١).



شكل(15/1) العلاقة بين عمليات الترشيح وعمليات فصل السائل عن الصلب الأخري

– التطبيق التكنولوجي:

يقع استخدام الترشيح في معالجة المخلفات الخطره في طريقتين وهما:

* الترويق (Clarification): حيث جسيمات المواد الصلبة العالقة في تركيزات أقل من ١٠٠ جزء في المليون تتم إزالتها من التدفق المائي. يتم ذلك عادة في الترشيح العميق أو الترشيح بالتدفق المتقاطع.الهدف الرئيسي هو إنتاج منتج سائل رائق الذى يمكن إما صرفه أو إعادة استخدامه، المواد الصلبة العالقة يتم تركيزها في تدفقات

التخلص. سحب المياه من الحمأة ذات ١ إلي ٣٠% مواد صلبة بالوزن. الغرض هو تركيز المواد الصلبة إلي عجينة أو الشكل الصلب للتخلص أو للمعالجة التالية. ويتم هذا عادة بواسطة الترشيح للقشور الصلبة (Cake- Filteration).

مخلفات خطرة محدودة:

مثال-١: تعادل الأحماض القوية مع لبن الجير أو الحجر الجيري ، يلي ذلك الترسيب والتكثيف للرواسب المنتجة في شكل ردغة . الردغة يمكن سحب المياه منها بترشيح القشور (Cake)، والسائل المنتج بعد الترسيب يمكن ترشيحه بالترشيح العميق قبل الصرف.

مثال-٢: ترسيب المعادن الثقيلة المذابة في شكل أيدروكسيدات، كربونات، أو سلفيدات، يليه الترسيب والتكثيف. استخدامات الترشيح كما في المثال-١.

مثال-٣: معالجة مياه الصرف الزيتية وذلك بتكسير المستحلب يليه الطفو بالهواء المذاب. يتم سحب المياه من الطافي قبل الحرق أو التخلص.

مثال-٤: تدمير المركبات العضوية السامة بالطرق البيولوجية مثل المعالجة بالحمأة المنشطة يليها الهضم الهوائي أو اللاهوائي للحمأة المنتجة. يتم سحب المياه من الحمأة قبل الحرق.

المخلفات التي يتم إزالتها بالترشيح:

الترشيح لا يزيل المواد المذابة. التدفقات التي تحتوي علي مواد سامة عضوية كمثال لا يمكن معالجتها مباشرة بالترشيح.

عمليات الترشيح تتطلب تدفق المجال السائل خلال الوسط المسامي الحمأة أو القار بالمسامية العالية لايمكن من الترشيح.

الترشيح لا يتم للمخلفات الصلبة.

٢. وصف العملية:

أ. المبادئ الكيميائية والميكانيكية:

ترشيح العمق: Depth Filteration

في ترشيح العمق يتم دفع السائل المحتوي علي أقل من ١٠٠ جزء في المليون من المواد الصلبة العالقة خلال الوسط المسامي. العديد من القوي الكيميائية والميكانيكية تسبب اقتناص المواد الصلبة واحتجازها داخل الوسط، بينما يتدفق السائل

خلال الطبقة. يستخدم ترشيح العمق في مرشحات الوسط الحبيبي، وفي مرشحات المصافي مع التغطية المسبقة (Precoat) ومرشحات الخرطوشة التي يتم التخلص منها.

ترشيح العمق عادة يكون ذو المرحلة الواحدة (Batch). مع ترسيب الحبيبات الصلبة في الوسط المسامي، فإن عدد وحجم المسام يقل بحيث أن الانخفاض في الضغط خلال الوسط يزداد كما أن عدد مواقع الحجز المتاحة يقل بحيث أنه في وقت ما لا يتم حجز جزء زائد من الجسيمات العالقة في الوسط ويحمل خلال السائل المنصرف. دورة الترشيح تتوقف في حالة زيادة أى من الانخفاض في الضغط أو تركيز المواد الصلبة عن حدود معينة. الوسط الترشيحي يجب عندئذ أن يتم استبداله أو نظافته.

ترشيح العمق يمكن أن يكون عملية مستمرة إذا تم نظافة الوسط الترشيحي باستمرار.

ترشيح القشور: Cake Filteration

في ترشيح القشور يتم حجز الجسيمات الصلبة علي سطح الوسط المسامي عند تدفق السائل خلال الوسط. تتراكم المواد الصلبة في شكل قشور مع زيادة السمك. لذلك فإن المواد الصلبة في ردغة التغذية يتم حجزها علي سطح القشور، عندئذ تصبح القشور هي الوسط الترشيحي. مع زيادة سمك طبقة القشور تزداد مقاومة التدفق. مع نهاية دورة الترشيح يمكن سحب المياه من القشور بالضغط الميكانيكي أو بالتجفيف الهوائي. كذلك يمكن غسيل القشور بالماء النظيف أو بالمذيب قبل أو بعد عملية سحب المياه (Dewatering) لإزالة السائل الأصلي. عندئذ يتم إزالة القشور من الوسط الترشيحي، وغسيل الوسط الترشيحي أو إعادة استخدامه.

معظم القشور المنتجة من ردغات مياه الصرف العادمة تكون قابلة للإنضغاط، بحيث أن معدل الترشيح لا يتناسب مع فرق الضغط المستخدم، زيادة الضغط سوف تزيد من الضغط للقشور وتزيد من مقاومة التدفق.

في حالة القشور ذات الانضغاط العالي، فإن القشور يمكن أن تكون طبقة جلدية كثيفة عند التقابل مع مجال الترشيح بحيث أن معدل الترشيح يصبح غير متأثر بالضغط المستخدم. الجسيمات الصغيرة في الحمأة قد لا يتم حجزها علي سطح القشور. ولكن يمكن أن تترسب خلال طبقة القشور او الوسط الترشيحي (كما في حالة الترشيح بالعمق). الزيادة في مقاومة التدفق مع الوقت تكون عندئذ أكبر من تلك بسبب تراكم القشور فقط.

الترشيح بالتدفق المتقاطع :

التصميم المناسب للترشيح بالتدفق المتقاطع هو الأنبوب المسامي. يتم إعادة تدوير العالق عند سرعة عاليه خلال الأنبوب بواسطة مضخة وتركيزه مع تدفقات سائل الترشيح خلال الوسط المسامي. التدفق المضطرب يمنع تكوين قشور الترشيح والتي بخلاف ذلك سوف تقلل معدل تدفق سائل الترشيح. في العمل المستمر جزء صغير من التدفق المعاد تدميره الذى يسمي المنبوذ (Reject)، يتم استنزافه لاستمرار ثبات تركيز المواد الصلبة مع إدخال التغذية بمياه الصرف إلي حلقة إعادة التدوير. الترشيح بالتدفق المتقاطع يكون مؤثراً في ترويق العالق المحتوي علي أقل من ٠,٥% من المواد الصلبة العالقة.

وصف العملية:

مرشحات طبقة الحبيبات: Granular Bed Filters

الترشيح بالعمق لمياه الصرف الصناعي يتم عادة في مرشحات ذات الوسط الحبيبي، المرشحات تتكون من حوض، مزود بالصرف السفلي المغطي بواسطة مصبعة (Grid) مسامية التي تحمل طبقة المواد الحبيبية ذات عمق من ١–٢ متر (٣–٦ قدم). هذه الطبقة يمكن أن تكون من مادة واحدة (الطبقة المتجانسة) أو أن تتكون من طبقات من مواد مختلفة (طبقة مركبة). فوق الطبقة يوجد مصدر توزيع التغذية والذى يقوم بالتغذية المتجانسة لمياه الصرف أعلا الطبقة بمعدل من ٠,٨ إلي ٠,٤ م^{٣} (م^{٢}.دقيقة) (٢–١٠ جالون/(الدقيقة. قدم مربع). قمة الحوض قد تكون مفتوحة إذا كانت الجاذبية هي القوة الدافعة ، أو قد تكون مقفلة في حالة ضغط سائل التغذية.

أثناء دورة الترشيح، يمكن غسيل السطح العلوي للوسط الترشيحي بواسطة نافورة ماء ذات ضغط مرتفع لمنع المواد الصلبة المحتجزة من التكتل إلي كرات الطين (Mud Balls) التي سوف تعمل علي زيادة مقاومة التدفق. مع نهاية دورة الترشيح فإنه يجب أن تتم نظافة الطبقة. الطريقة العادية هي بتقليب الطبقة بالهواء لإحداث تفكك للحبيبات المحتجزة ثم الغسيل العكسي بالماء لدفق المواد الصلبة خارج الطبقة. إجمالى حجم الغسيل العكسي يكون من ١–٥% من حجم مياه الصرف المعالج بواسطة دورة الترشيح. معدلات الغسيل بالهواء هي من ٠,٩ إلي ٢,٤ متر مكعب/(م^{٣}–الدقيقة) (٣إلي ٨ قدم مكعب/دقيقة. قدم مربع) لمدة ٣–٥ دقيقة.

الغسيل العكسي سوف يقسم الوسط الترشيحي للطبقة طبقاً للحجم والكثافة. في الطبقة المتعددة، يجب أن تكون طبقات الوسط ذات تدرج أصغر في حجم الحبيبات مع

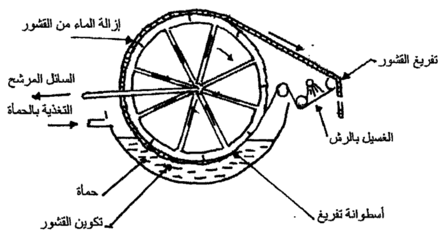
اتجاه التدفق لمنع حدوث الطبقات (Stratification) كثافة كل طبقة يجب أن تكون أعلا من تلك أعلاها. التجميع العادي هو فحم الأنثرا ثيت الخشن فوق طبقة الرمال. في حالة الطبقة من ثلاث أنواع فإن الطبقة السفلي تكون من حبيبات العقيق الأحمر الدقيقة (Garnet) حجم الحبيبات النموذجي هو ٢,٢ مليمتر للأنترائيت، ٠,٤ إلي ١,٤ مليمتر للرمال، ٠,٣ مليمتر للعقيق الأحمر.

للحصول علي العمل المستمر مع مرشحات الوسط الحبيبي التي تعمل بطريقة الدفعات كما سبق شرحه، فإنه يجب إقامة أكثر من مرشح واحد علي التوازي، بحيث أنه يكون واحد في العمل والآخر في الغسيل العكسي.

أحد التصميمات لمرشح الوسط الحبيبي يمكنه من العمل بطريقة مستمرة. تدفقات التغذية بمياه الصرف تكون إلي أعلا خلال طبقة الرمال والتي تكون بعمق واحد متر (٤٠ بوصة). طبقة الرمال عند القاع تتم إزالتها باستمرار بواسطة هواء الرفع، المواد الصلبة التي تم فصلها وغسيلها بالهواء يتم إعادة وضعها علي قمة طبقة الترشيح. الطبقة تكون عندئذ نظيفة باستمرار.

مرشحات حزام التفريغ الدوار: (Rotary Vacuum Beltfilters)

الترشيح بالتفريغ الدوار هي الطريقة الأكثر استخداماً لإزالة المياه من الحمأة بطريقة ميكانيكية. في طريقة مرشح الحزام أو السير، يكون الوسط الترشيحي عبارة عن سير مستمر من النسيج والذى يلتف حول أسطوانة أفقية دوارة وعدد من أسطوانات الدحرجة (Rollers) الشكل رقم (١٥/٢). الاسطوانة تكون مغمورة جزئياً في حوض ضحل لمادة الردغة (الحاملة للمخلفات). محيط الاسطوانة يكون مثقباً ومقسماً إلي مقاطع ضحلة في شكل الصانية مغطاة بواسطة مصبعات التي تحمل سير الترشيح. يتم التوصيل لكل مقطع إلي مصدر التفريغ بواسطة محبس ذو فتحات متعددة. يتم استخدام التفريغ لكل مقطع عند غمره في الردغة. يتدفق سائل الترشيح في الصواني ويتوجه نحو مواسير داخلية إلي حوض الاستقبال.



شكل(15/2) مقطع في مرشح السير بالاسطوانة الدوارة

يتم تكوين القشور مع دوران المقطع خلال الردغة. المقطع يخرج من الردغة ويتم سحب المياه من القشور بواسطة التفريغ، الهواء يدخل القشور مع سحب السائل المتبقي نحو المستقبل، يتم عندئذ تحرير الضغط مع دفع السير بعيداً عن الاسطوانة وفوق اسطوانة الدحرجة (Roller)، حيث الطرف الحاد في الانحناء يسبب التخلص للقشور. السير يتم غسيله بالرش قبل إعادة غمره في حوض الردغة.

مرشح التفريغ بالسير الدوار يكون مؤثراً في إزالة المياه من الحمأة التي يمكن أن تكون قشور كثيفة وجافة كافية لصرفها بواسطة الدحروج. ميزه طريقة الترشيح هذه هي أنها عملية مستمرة والتي تتطلب القليل من انتباه العامل. المميزات هي أن أقصي فرق في الضغط يكون محدوداً بواسطة التفريغ، بحيث أن الحمأة الرقيقة الجيلاتينية لا يمكن سحب المياه منها، وأن استهلاك الطاقة بواسطة طلمبة التفريغ يكون مرتفعاً نسبياً.

مرشحات التفريغ الدوار بالتغطية المسبقة: Rotary Vacuum Precoat Filters

وسط الترشيح النسيجي في هذا النظام لمرشح التفريغ الدوار يغطي كل وجه الاسطوانة. قبل دورة الترشيح، يتم ملئ حوض الردغة بواسطة العالق (Suspension) بواسطة مادة التغطية المسبقة مثل مادة الدياتوم الأرضي (Diatomaceous Earth). يتم استخدام التفريغ بحيث يتم تكوين طبقة من التغطية المسبقة بسمك حتي ٠,١٥ متر (٦ بوصة) علي الاسطوانة. عالق التغطية المسبقة يتم عندئذ استبداله بواسطة ردغة التغذية (الحاملة للملوثات). يستمر الترشيح وإزالة المياه كما سبق شرحه باستثناء أنه في مرحلة إزالة المياه تتم إزالة القشور بواسطة سكينة مكشطة. يتم وضع السكينة

بحيث أنه يتم إزالة سمك من ٠,٠٨ إلي ٠,٨ مليمتر (٠,٠٠٣–٠,٠٣ بوصة) من مادة التغطية المسبقة كل دورة للاسطوانة مع طول القشور. التغطية المسبقة تقوم بعدة أغراض، فهي تعمل كوسط ترشيح الذى يحتجز الجسيمات الكبيرة بواسطة ترشيح القشور والجسيمات الصغيرة بالترشيح العميق، ووجودها يسمح بالإزالة الكاملة للقشور حيث يتم إزالة جزء من التغطية المسبقة كذلك. هذا بالإضافة إلي أن الغطاء المسبق الطازج يكون معرضاً مع إعادة دخول قطاع الترشيح لحوض الردغة.

مميزات وعيوب مرشح التفريغ بالغطاء المسبق تشبه لتلك المرشح السير بالتفريغ باستثناء أنه، يسبب التغطية المسبقة، فإن الأول يمكنه ترويق وإزالة المياه من الحمأة التي تحتوي جسيمات دقيقة (Fines) والتى لذلك تكون قشوردقيقة هشه، أحد السلبيات للمرشح في أنه يلزم مدة من الوقت حتي ساعة لوضع الطبقة المسبقة، لذلك فإن عملها ليس مستمراً بشكل حقيقي.

مرشحات التفريغ الآخري:

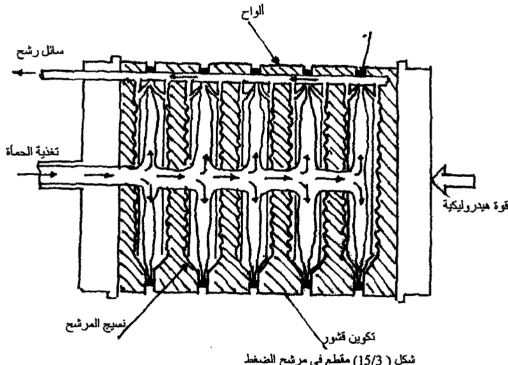
* **مرشح لفات الاسطوانة الدوار: Rotary Drum Coil Filter**

يشبه مرشح الحزام (السير) عدا أن الوسط الترشيحي يتكون من طبقتين من لفات المعدن. وهو مناسب في إزالة المياه من الحمأة التي تكون في شكل شعيرات أو يمكن أن تتحول إلي نتفات (Flocculated). نوعية سائل المرشح تكون فقيرة، حيث تحتوي علي ما بين ٥٠٠ إلي ٢٠٠٠ ملجرام/لتر من المواد الصلبة العالقة .

- مرشح قرص التفريغ (Vacuum Disk Filter) يتكون من مصبعات (Grids) في شكل قرص مفطي علي الجانبين بواسطة نسيج الترشيح ومركب علي محور أفقي. الأقراص تدور خلال حوض حمأة التغذية، ويتم تكوين القشور وسحب المياه كما في حالة مرشحات الاسطوانة الدوارة. يتم صرف القشور بواسطة المقشطة. الميزة في مرشح القرص في أنه يمكن توفير مساحة ترشيح ضخمة في المساحة الفراغية المتاحة.

مرشح الضغط: Filter Press

مرشحات الضغط المستخدمة في إزالة المياه من الحمأة هي غالباً من نوع اللوح المجوف (Recessed Plate Type). يتكون الضغط من عدد من الألواح منظمة ومرصوصة إما أفقياً أو رأسياً. مرشح الضغط الأفقي موضح في الشكل (١٥/٣).



شكل (15/3) مقطع في مرشح الضغط

كل لوح له تجويف علي كل جانب والذى يكون مبطناً بواسطة نسيج الترشيح. سطح مساحة التجويف يكون مموجاً أو محززاً ليسمح بحرية الصرف للسائل المنصرف خلال الوسط الترشيحي إلي أوعية الاستقبال. خلال دورة الترشيح، يتم ضغط الألواح معاً إما بالطريقة الهيدروليكية أو الميكانيكية ويتم ضخ حمأة شحنة التغذية إلي غرف الترشيح المشكلة بالألواح. يستمر ترشيح القشور علي الوسط النسيجي حتي تمام امتلاء كل الغرفة بواسطة القشور. يتم ضخ الزائد من ردغة التغذية نحو الغرف لإزالة الماء من القشور وذلك باستبدال الماء بالمواد الصلبة للحمأة. يحدث التجمد أو التصلب (Consolidation) للقشور في كلا الاتجاهين العمودي علي الوسط الترشيحي والموازي للوسط الترشيحي نحو أطراف اللوح. مع نهاية سحب المياه من الحمأة يتم تحرير الضغط الذى يمسك بالألواح معاً وتنفصل الألواح عن بعضها. المثالي، تكون القشور في كل غرفة جافة بما يكفي أن يتم سقوطها بحرية في القادوس أسفل الضاغط. يتم عندئذ غسيل نسيج الترشيح وقفل الضاغط للدورة التالية.

ردغة التغذية يتم عادة ضغطها بواسطة طلمبات الإزاحة الموجبة مثل طلمبات المنفاخ (Diaphragm) إلي ضغط يصل إلي ١٥٥٠ كيلو بار (٢٢٥ رطل /البوصة المربعة). لمنع حدوث الضغط قبل الآوان (Premature Compression) للقشور وما ينتج عنه خفض في نفاذية القشور، فإن ضغط التغذية يمكن زيادته علي مراحل. خلال الجزء الأول من الدورة، عندما يكون سمك القشور صغيراً والنفاذية مرتفعة يستخدم

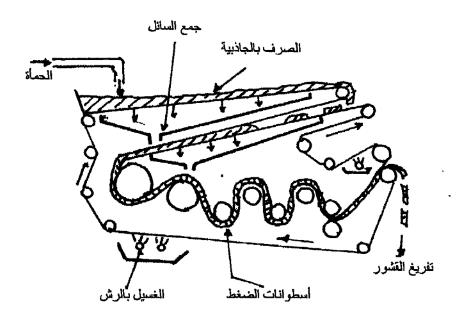
ضغط تغذية منخفض. مع زيادة سمك القشور وانخفاض النفاذية، تتم زيادة الضغط. أخيراً يتم استخدام أقصي ضغط خلال مرحلة سحب المياه لضغط القشور. أقصي ضغط نموذجي هو ٦٩٠ كيلو بار (١٠٠ رطل/البوصة المربعة)، رغم أنه يمكن زيادة الضغط إلي ١٥٥٠ كيلوبار (٢٢٥ رطل/البوصة المربعة). لزيادة سحب المياه من القشور يمكن إقامة حجاب غير مسامي بين نسيج المرشح واللوح. يتم تحرير الهواء المضغوط إلي الفراغ بين الحاجب واللوح وذلك للضغط الميكانيكي وإزالة المياه من القشور.

ميزة مرشح الضغط في معظم استخدامات الحمأة في أنه ينتج القشور الأكثر جفافاً من بين كل تجهيزات إزالة المياه.

العيب في أنه يجب أن يعمل بطريقة مرحلية وليس باستمرار وأن الضغط يحتاج إلي عمالة ماهرة.

مرشح ضغوط السير: Belt Filter Presses

مرشح ضغط السير هي تجهيزه لإزالة المياه من الحمأة التي يجتمع تكوين القشور بفعل الجاذبية مع إزالة المياه من القشور بالضغط الميكانيكي بين سيرين متحركين من النسيج. مرشحات السير استخدمت لازالة المياه من الحمأة من عملية المعالجة البيولوجية لمياه الصرف. معظم مرشحات السير تشمل غرفة تزغيب وتنديف (Flocculation) حيث يتم إضافة البوليمر إلي حمأة التغذية لإلتصاق الجسيمات. التزغيب الجيد للحمأة يعتبر هاماً لخلق مواد صلبة التي تتم الإزالة السريعة للمياه منها بفعل الجاذبية وتكوين القشور ذو القوة الميكانيكية الكافية ليمكن ضغطه بدون نتوؤة وخروجه من السير. تتم تغذية الحمأة أعلا قمة أول سير متحرك شكل (١٥/٤)، حيث يتم تكثيفها مع ترشيح السائل خلال السير. عندئذ يعمل السير تحويله حادة علي الدحروج (Roller) ويتم صرف الحمأة إلي الحزام المتحرك الثاني، عندئذ يتقدم كلا الحزامين أو السيرين ويقتربا ببطء لإحداث الضغط المكون للقشور وبدء قسم إزالة المياه للعملية. يجب إزالة الماء الكافي في تلك الخطوة ذات الضغط المنخفض لإزالة المياه لخلق قشور الحمأة والتي تكون قوية بما يكفي لعدم ضغطها إلي الخارج بين السيور. قشور الردغة يتم تعرضها إلي ضغط ميكانيكي أعلا بالتوالي وذلك يعمل كلا السيرين معاً تحت الشد فوق اسطوانات الدحرجة الصغيرة. التغيرات المتكررة في انحناء السير تعمل علي تكسير القشور بما يساعد علي إزالة المياه. خطوة الضغط الأخيرة باستخدام مجموعة من أسطوانة الضغط الهيدروليكي يمكن استخدامها قبل تباعد السيور وتصريف القشور. السيور عندئذ يتم غسيلها وإعادة استقامتها قبل العودة إلي الخطوة الأولي.



شكل (15/4) مخطط لسير الترشيح بالضغط

ميزة مرشح ضغط السير هي أنه يسمح بالعمل المستمر باستخدام عمالة قليلة نسبياً وكذلك متطلبات الطاقة القليلة. كما ينتج قشورًا ذات محتوي صلب في المتوسط ما بين تلك من مرشح الضغط ومرشح التفريغ. السلبيات هي أن نوعية السائل المرشح تكون متدنية (ما بين من ٢٠٠ إلي ٥٠٠ جزء في المليون في مرحلة الجاذبية حتي ٥٠٠ إلي ٢٠٠٠ جزء في المليون في مرحلة الضغط العالي). وأن معدل مياه الغسيل للسير يمكن أن تصل إلي ٧٠ إلي ١٠٠% من معدل التغذية بالحمأة. النتيجة هي أن مجموع سوائل الترشيح وتدفقات الغسيل العكسي ذات معدل تدفق من ٨٥ إلي ١١٠ % من شحنة التغذية يجب إعادة معالجتها لإزالة المواد الصلبة العالقة.

اعتبارات التصميم:

قيود التصميم:

اختيار معدة الترشيح لاستخدام معين يجب أن يأخذ الآتي في الاعتبار:

١. معدل التدفق، المكونات، درجة الحرارة، وخواص التدفق للمخلفات المطلوب ترشيحها.

٢. الغرض من الترشيح مثل:

- لإزالة المواد الصلبة العالقة والحصول علي سائل مرشح رائق.
- تركيز عالق مخفف إلي شكل الردغة كخطوة لإزالة المياه بعد ذلك.

٣. عدد ساعات التشغيل في اليوم للمرشح، ومدى إمكانية الحجم المحجوز في حالة التوقف للإصلاح أو الصيانة.

٤. وفرة الفضاء، الكيماويات، مساعدات الترشيح، والمهمات المساعدة.

٥. العوامل الإقتصادية.

الإمكانيات والقدرات:

طاقة تجهيزة الترشيح تعتمد علي خواص المادة المطلوب ترشيحها، والوسط الترشيحي، ونوع وحجم المعدة، وظروف التشغيل. الجدول (١/ ١٥) يبين الخطوط الارشادية لامكانيات وقدرات المرشحات النموذجية بالنسبة للمحتوى من المواد الصلبة الذى يتم الحصول عليه في معدة إزالة المياه، يجب معرفة الخواص الحقيقية للقشور (cake) المطلوبة للاستعادة أو التخلص، فمثلاً ، بعض أنواع الحمأة يمكن أن يكون متماسك وصلب ويمكن تداوله عند نسبة تركيز ٢٠% للمواد الصلبة، بينما أنواع أخرى تظل تتدفق عند نسبة ٥٠% مواد صلبة، ويمكن أن يسيل وتخف لزوجته بالرج (Thixotropic)، الإمكانيات المعطاة هي للمعدة القياسية، بالنسبة لحالات العمل ١٦ ساعة في اليوم أو أكثر، فإنه يلزم استخدام وحدتين أو أكثر.

طرق التصميم:

عملياً، تصميم وتقدير طاقة تجهيزات الترشيح مازال يعتمد علي الخبرة السابقة، و/أو الدراسات الريادية، سيتم وصف معدة تم اختيارها ريادياً لمختلف أنواع المرشحات.

مرشحات العمق الحبيبي:

وهي عادة عامود اسطواني، تأثيرات الحائط يمكن إهمالها فيما إذا كانت نسبة قطر العامود إلي حجم الحبيبات يزيد عن ٥٠.

الاختبارات الريادية توفر الفقد في الضغط ونوعية السائل المرشح كدلالة لخصائص مياه الصرف، أنواع الوسط، الحجم والعمق سرعة المتدفق، تقنيات الغسيل العكسي والنظافة بالهواء يمكن اختبارها .

*** مرشحات التفريغ الدوارة: Rotary Vacuum Filters**

الاختيار يتطلب صفحة اختبار Test Leaf ، التي هي في شكل قرص الذى يمثل سطح مرشح التفريغ بالاسطوانة الدوارة.

المساحة السطحية للصفحة هي ٠,٠١ متر مربع (٠,١ قدم مربع). دورة الترشيح الكاملة يمكن تمثيلها بواسطة الصفحة، تأثيرات معايير التشغيل (مثل الوسط الترشيحي،

مستوي التفريغ ، تكون القشور، أزمنة إزالة الماء) علي معدلات الترشيح وإنتاجية القشور يمكن بحثها باستخدام عينات من حمأة مياه الصرف.

عمل الاختبارات الريادية توفر بيانات دقيقة التي تأخذ في الاعتبار ظروف الاستخدام الحقيقية مثل التغيرات في مكونات شحنة التغذية، مرشح الاسطوانة النموذجي الريادي يكون بقطر ٠,٩ متر وعرض ٠,٣ متر (٣قدم في ١قدم).

* مرشح الضغط:

مرشحات الضغط علي المستوي المعملي والريادي متاحة تجارياً. النموذجي ٢٠ لتر (٥ جالون) من عينة الحمأة تكون لازمة للاختبار، معايير الاختيار تتضمن الاعداد المسبق الحمأة، الوسط الترشيحي ومساعدات الترشيح، ضغط التشغيل.

تقدير حجم جهاز الضغط طبقاً لزمن الدورة والمحتوي من المواد الصلبة وكثافة القشور.

جدول (١/ ١٥) الامكانيات والقدرات للمرشح

البيان	مرشحات التفريغ بالاسطوانة الدوارة	مرشحات ضغوط السير	مرشحات الضغط	مرشحات طبقة الحبيبات
١	٢	٣	٤	٥
الأبعاد	١–٧٠م٢ (١٠–٧٥٠ متر مربع)	١–٢ متر عرض السير ٣,٣–٦,٣ قدم	٠,٠٢–١٦ م٢ ٠,٧–٥٦٥ قدم مربع	٠,٢–١٠,٥ م٢ ٢–١١٥ قدم مربع
نسبة المواد الصلبة في الشحنة	٢–٥	٢–٨	–	–
نسبة المواد الصلبة في القشور التحميل	١٥–٢٠ ١٠–٣٠ كجرام(م٢. ساعة)	١٥–٢٥ ١٩٠–٢٥٠ كجرام(م٢. ساعة)	٢٨–٤٠ –	– ٠,١٢–٠,٤٩ م٣(م٢. دقيقة)
زمن الدورة . ساعة	–	–	٢,٤	–
المواد الصلبة في السائل	–	–	–	٢٠–٤٠٠
المواد الصلبة في السائل المرشح	–	–	–	٢–٢٠
* المواد الصلبة ملجرام/لتر				

مواد الإنشاء:

معدل الترشيح متاحة بمختلف أنواع المواد. الأسطح المبللة تحديداً، مثل الاسطوانة (Drum) في مرشح السير الدوار بالتفريغ، يمكن أن يصنع من مادة مقاومة للتآكل مثل الصلب المقاوم والبلاستيك المقوي بالصوف الزجاجي. زاد استخدام ألواح البولي بروبيلين في مرشحات الضغط في استخدامات مياه الصرف.

نسيج الترشيح متاح، اختيار الوسط الترشيحي من النسيج يكون عادة مبنياً علي الخبرة والاختبارات. اعتبارات الاختيار تشمل.

- التوافق مع المخلفات المطلوب ترشيحها.
- النفاذية للسائل.
- القدرة علي احتجاز المواد الصلبة وإنتاج سائل رائق.
- السهولة نحو الصرف للقشور.
- العمر المتوقع وتكاليف الاستبدال.

التأثيرات البيئية ذات أهمية وتلك تشمل الاشعاع الشمسي، سقوط الأمطار، الرياح، الغبار، التجمد.

العلاقة بعمليات أخرى:

في استخدامات المخلفات الخطره، يكون الترشيح عادة خطوة فقط في نظام تكاملي لمعالجة المخلفات. كمثال نظام النظافة لبركة مياه الصرف قد تتكون من الخطوات الآتية:

١. المصافي الخشنة.
٢. التجريد الهوائي أو بالبخار لإزالة المواد العضوية.
٣. الاختزال أو الأكسدة الكيماوية، تم ضبط الرقم الهيدروجيني (pH) لترسيب المعادن الثقيلة المذابة.
٤. التزغيب والترويب بجسيمات المواد الصلبة العالقة.
٥. الفصل بالكثافة مثل الترسيب أو الطفو بالهواء المذاب لتركيز المواد الصلبو العالقة في شكل حمأة.
٦. ترشيح المياه المنتجة من عمليات الفصل السابقة لإزالة المواد الصلبة المتبقية (مرشحات الوسط الحبيبي، مرشحات التغطية المسبقة، مرشحات التدفق المتقاطع، يليه الادمصاص بالكربون المنشط لإزالة المتبقي من المواد العضوية قبل التخلص.

٧. إزالة المياه من الحمأة من الخطوة رقم (٥) إلي القشور الجافة بما يكفي للثبات الكيماوي والتخلص. إضافة عوامل الترويب ومساعدات الترويب مثل إزالة المياه عند الضرورة.

٨. إعادة التدوير للعادم من الخطوة (٦) والسائل المرشح من الخطوة (٧) ثانياً إلي الخطوة (٤).

التأثيرات البيئية:

الهواء والماء:

انبعاثات الهواء من عمليات الترشيح المعرضة للهواء يمكن أن يحدث إذا كان هناك مكونات متطايرة في مياه الصرف أو الحمأة. المواد العضوية المتطايرة ، كمثال، قد تنفصل من سائل الترشيح في مستقبل مرشح التفريغ وصرفها في الجو، تعرض العمالة إلي الغازات الخطرة يجب أن يراعي عند اختيار عملية الترشيح.

معظم عمليات الترشيح تنتج سائل عادم الذى يجب إعادة معالجته عادة بالتدوير إلي خطوات المعالجة المسبقة قبل خطوة الترشيح أو بخطوة الترشيح النهائية.

احتمالات إعادة التدوير:

سائل الترشيح من مرشحات الوسط الحبيبي، مرشحات التفريغ بالغطاء المسبق (Precoat Vacuum) ومرشحات التدفق المتقاطع يمكن أن يكون نظيفاً بما يكفي لإعادة تدويره للاستخدام في وحدة معالجة مياه الصرف كميات للرش لمقاومة الغبار أو الشحن الجوفي للخزان الجوفي الملوث.

المعادن في قشور الترشيح من عمليات سحب المياه يمكن استعادتها بطريقة اقتصادية طبقاً لمكونات القشور. طرق الاستعادة تتوقف علي هضم الحامض (Acid Digestion)، التنقية الكهروكيميائياً، الفصل الكهرومغناطيسي، وعمليات أخرى.

الفصـــل السادس عشر

الترسيب الكيميائي



١. مقدمة:

الترسيب الكيميائي هو العملية التي يتم بها تحويل المادة المذابة إلي الشكل غير المذاب إما بالتفاعل الكيميائي أو بالتغيرات في مكونات المذيب لخفض إذابة المادة فيه. عندئذ يمكن إزالة المواد الصلبة المرسبة بالترسيب و/أو الترشيح. الترسيب يستخدم عادة لخفض العشر للماء بإزالة الكالسيوم والمغنيسيوم. في معالجة المخلفات الخطرة، تكون للعملية مجال كبير للاستخدام لإزالة المعادن السامة من المخلفات المائية.

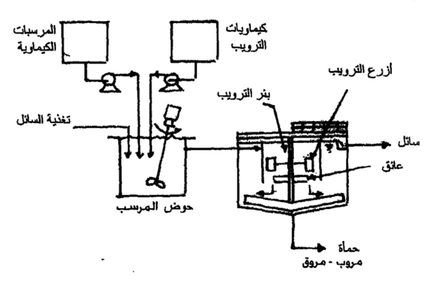
مجال التطبيق للمخلفات الخطره:

يمكن استخدام الترسيب الكيميائي لمعالجة المخلفات الخطرة المائية المحتوية علي مكونات سامة التي يمكن تحويلها إلي الشكل غير المذاب، وهذا يشمل المخلفات المحتوية علي معادن الزرنيخ، الباريوم، الكادميوم، الكروم، النحاس ، الرصاص، الزئبق، النيكل، السيلينوم، الفضة، الثاليوم، الزنك.

المخلفات الخطره الأخرى التي تحتوي عادة علي المعادن التي تزال بالترسيب هي مخلفات معالجة أسطح المعادن (Spent Pickle) في صناعات الحديد والصلب. الصناعات التي تعتبر مصدرًا للمخلفات المحتوية علي المعادن هي صناعة الطلاء الكهربي والتشطيب، مواد التلوين غير العضوية (Pigments)، وصناعة الإليكترونيات. المخلفات الخطره المحتوية علي معادن تنتج كذلك من نظافة أماكن المخلفات الخطره.

٢. وصف العملية:

عملية الترسيب الكيميائي لإزالة المعادن الثقيلة يتم تنفيذها طبقاً للموضح في الشكل (١٦/١). يتم إضافة المادة الكيماوية المرسبة إلي المخلفات المائية المحتوية علي المعدن في وعاء التفاعل المجهز بقلاب، تتحول المعادن المذابة إلي الشكل غير المذاب بالتفاعل الكيميائي بين مركبات المعدن المذاب والمرسب. المواد الصلبة العالقة المنتجة يتم فصلها بالترسيب في مروق. يمكن استخدام الترغيب باستخدام مساعدات الترويب والترسيب للمساعدة في إزالة المواد الصلبة العالقة.



شكل (16/1) الترسيب الكيميائي

لقد أثبتت طرق الترسيب الكيميائي العديدة القدرة علي إزالة المعادن الثقيلة من محاليل المخلفات. الطريقة الأكثر استخدامًا هي ترسيب الأيدروكسيد باستخدام الجير المطفي. معظم المعادن يمكن كذلك ترسيبها في شكل أملاح السلفيدات (Sulfides)، ومعادن معينة أخرى في شكل كربونات صوديوم بوروهيدريد (Sodium Borohydride) ، عامل الإختزال الذى يمكنه اختزال وترسيب المعادن في شكل العناصر المعدنية.

سيتم وصف عمليات الترسيب هذه.

أ. ترسيب الأيدروكسيد:

يشمل ترسيب الأيدروكسيد استخدام أيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ والذى يسمي لبن الجير أو الصودا الكاوية كمادة ترسيب لإزالة المعادن في شكل أيدروكسيد المعدن غير المذاب. التفاعل موضح بالمعادلة التالية لترسيب معدن ثنائي التكافؤ باستخدام لبن الجير.

$$M^{++} + Ca(OH)_2 \rightarrow M(OH)_2 + Ca^{++}$$

مستويات السائل المرشح بعد الترسيب بالإيدروكسيد تتوقف علي المعادن الموجودة، مادة الترسيب المستخدمة، وظروف التفاعل، وخاصة الرقم الهيدروجيني (pH)، ووجود مواد أخرى والتي يمكن أن تعيق الترسيب. يمكن الحصول علي تركيزات للمعدن في السائل بعد الترشيح بتركيز أقل من ١ ملجرام/لتر وأحياناً أقل من ٠,١ ملجرام/لتر، بما يقترب من الإذابات النظرية.

الإذابات النظرية للعديد من أيدروكسيدات المعدن الموضحة في الشكل (١٦/٢) كما هو مبين بواسطة منحنيات الإذابة، أيدروكسيدات المعدن تكون ذات أيونات ثنائية الشحنة (Amphoteric) أى أنها تزداد في الإذابة عند كل من الرقم الهيدروجيني (pH) العالي والمنخفض، ونقطة أدني إذابة (أفضل pH للترسيب) تحدث عند قيم (pH) مختلفة لكل معدن. عند (pH) التى عندها إذابة أيدروكسيد أحد المعادن يمكن أن تقل فإن إذابة آخر قد تكون

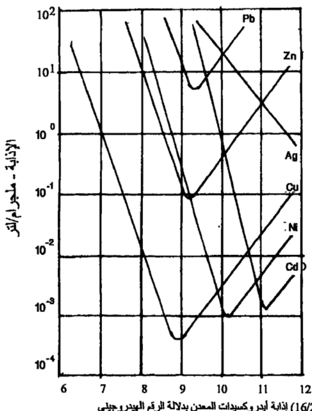
مرتفعة نسبياً. في معظم الحالات الرقم الهيدروجيني (pH) ما بين ٩، ١١ الذى يتم تعيينه طبقاً لاختبار القنينه (Jartest) أو الخبرة بالمخلفات ، تنتج أفضل نوعية للسوائل المنتجة، في حالة المخلفات المحتوية علي عدة معادن، قد يكون المطلوب ما يزيد عن مرحلة ترسيب واحدة باستخدام نقط تحكم للرقم الهيدروجيني قد يكون مطلوباً، كبديل المرسب الذى ينتج الرواسب التي ليست ثنائية الشحنة يمكن استخدامه.

ترسيب الكروم في شكل أيدروكسيد الكروم يتطلب أن الكروم الموجود يكون في الشكل الثلاثي التكافؤ، الكروم سداسي التكافؤ لا يمكن إزالته مباشرة بترسيب الأيدروكسيد. المعالجة المسبقة لاختزال الكروم السداسي إلي الثلاثي تتم بخفض الرقم الهيدروجيني (pH) إلي ما بين ٢ و٣ وإضافة عامل اختزال مثل ثاني أكسيد الكبريت، (Sodium Meta Bisulfite), (Sodium Bisul Fite) أو كبريتات الحديدوز. العملية موضحة بالتفاعل التالي الذى استخدم ثاني أكسيد الكبريت كعامل اختزال.

$$3SO_2 + 3H_2O \rightarrow 3H_2SO_3$$

$$3H_2SO_3 + H_2Cr_2O_7 \rightarrow CR_2(SO_4)_3 + 4H_2O$$

مخلفات الكروم التي تم معالجتها المسبقة يمكن عندئذ معالجتها، إما منفردة أو مخلوطة مع مخلفات أخرى حاملة للمعادن، بواسطة لبن الجير (Lime) أو الصودا الكاوية لرفع الرقم الهيدروجيني (pH) إلي أكثر من ٨ لترسيب الكروميك (Chromic) أيدروكسيدات المعدن الأخرى.



شكل (16/2) إذابة أيدروكسيدات المعدن بدلالة الرقم الهيدروجيني

ب- ترسيب السلفيد: **Sulfide Precipitation**

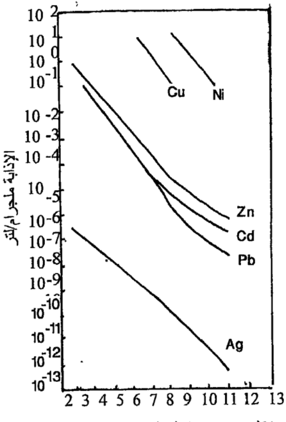
ترسيب السلفيد له العديد من المميزات كبديل لترسيب الإيدروكسيد. إذابة سلفيدات المعدن كما هو موضح في الشكل (١٦/٣) تكون أقل من تلك المقابلة لإيدروكسيدات المعدن، سلفيدات المعدن ليست ذات أيونات ثنائية الشحنة (Amphoteric) والكروم سداسي التكافؤ يمكن ترسيبه في العملية بدون خطوة الاختزال المسبقة. العملية تتضمن الجمع لكل من أيون المعدن الثقيل مع شق السلفيد، كما هو موضح بالتفاعل التالي للمعدن ثنائي التكافؤ مع سلفيد الحديد (Ferrons Sulfide).

$$M^{++} + FeS \rightarrow MS + Fe^{++}$$

إزالة الكروم سداسي التكافؤ تتم خلال الإختزال والترسيب للكروم في شكل أيدروكسيد الكروم (Chromic Hydroxide) في خطوة واحدة كالآتي:

$$Cr_2O_7 + 2FeS + 7H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 2Cr(OH)_3 + 2S + 2(OH^-)$$

تم استخدام العديد من مصادر السلفيدات (Sulfides) متضمناً سلفيد الصوديوم (Na_2S) أو صوديوم هيدروسلفيد (NaHS)، والتي تكون مذابة ، وسلفيد الحديدوز (FeS) وهو قليل الذوبان.



شكل (16/3) إذابة سلفيدات المعدن بدلالة الرقم الهيدروجيني

عيوب ترسيب السلفيد هو إمكانية إنتاج غاز كبريتيد الهيدروجين السام. يجب الحرص نحو استمرار الرقم الهيدروجيني (pH) أعلا من ٨ لمنع تصاعد غاز كبريتيد الهيدروجين (H_2S). حتي في حالة الرقم الهيدروجيني القلوي فإنه يمكن أن ينطلق كبريتيد الهيدروجين خلال التحلل السريع حيث يتم إضافة ملح السلفيد المذاب إلي الماء. السلبية الثانية لترسيب السلفيد هو إمكانية انطلاق سلفيد زائد في السائل بعد المعالجة والذى يحتاج عندئذ إلي المعالجة التالية. يكون المطلوب زيادة قليلة من السلفيد لدفع التفاعل نحو الإكتمال.

لخفض إمكانية خطورة كبريتيد الهيدروجين فإن إضافة ملح الكبريتيد المذاب يجب أن تتم في نظام مغلق مع عمل التهوية المناسبة. للمحافظة علي استمرار الجرعة المناسب للسلفيد مع تجنب المستويات العالية لإنتاج السلفيد، فإنه يتم التحكم في الجرعة باستخدام قطب أيون السلفيد المعين لقياس السلفيد الحر. الزيادة بمقدار ٠,٥ ملجرام/لتر من السلفيد الحر يمكن استمرارها بنجاح بهذه الطريقة.

لقد وجد أن سلفيد الحديدوز (Ferrous Sulfide) أنه مرسب عملي للسلفيد لأن إذابته كافية لترسيب معادن ثقيلة أخرى، رغم أن إذابته تكون منخفضة بما يكفي لاستمرار تركيز منخفض جداً للسلفيد الحر، مع تجنب مشكلة تصاعد كبريتيد الهيدروجين في حوض التفاعل، وضمان التركيز المنخفض للسلفيد المذاب في السائل بعد المعالجة. نظراً لأن سلفيد الحديدوز نشط ولذلك يكون غير مستقر، فإنه من الضروري إنتاج سلفيد الحديدوز في الموقع، يتم ذلك بتفاعل كبريتات الحديدوز مع سلفيد مذاب مثل (Sodium Hydrosul Fide)، ولبن الجير،ولكن لا يزال إمكانية توليد غاز كبريتيد الهيدروجين.

ج. ترسيب الكربونات: Carbonate Precipitation

بالنسبة لمعادن معينة مثل الكادميوم، فإن ترسيب الكربونات قد ينتج تركيزات للمعدن في السائل المعالج تتوافق مع تلك التي يتم الحصول عليها بترسيب الإيدروكسيد، مع الفائدة من خفض الرقم الهيدروجيني (pH) للعمل وزيادة كثافة الحمأة وقابليتها للترشيح. يلزم رقم هيدروجيني (pH) (١٠) أو أعلا للترسيب المؤثر لإيدروكسيد الكادميوم والرصاص، ولكن تلك المعادن يمكن ترسيبها في شكل الكربونات عند (pH) من ٧,٥ إلي ٨,٥.

ترسيب المعادن بواسطة كربونات الصوديوم (الصودا آش) يتم طبقاً لما هو موضح في المثال التالي، حيث M تمثل المعدن ثنائي التكافؤ.

$$Na_2CO_3 + M^{++} \rightarrow MCO_3 + 2Na^+$$

العملية ليست مؤثرة لكل المعادن، لقد أظهرت الاختبارات أنه لا يوجد تحسن في نوعية السائل المعالج (Effluent)، الرقم الهيدروجيني (pH)، أو خواص الحمأة خلال ترسيب الأيدروكسيد للزنك والنيكل، وفي الحقيقة فإن حركة العملية تبدو في أن كربونات الزنك والنيكل لا تتكون خلال زمن المكوث التقليدي لوحدة المعالجة.

د. ترسيب صوديوم بوروهيدريد: Sodium Borohydride

صوديوم بوروهيدريد عامل اختزال الذى يمكن استخدامه لترسيب المعادن من المحلول في شكل عنصر المعدن غير المذاب، التفاعل للمعدن ثنائي التكافؤ موضح لكلاً حالتي صوديوم بوروهيدريد بواسطة المعادلات المبسطة الآتية:

$$4M^{++} + NaBH_4 + H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4M + 8H^+$$

$$4M^{++} + NaBH_4 + 8OH^- \rightarrow NaBO_2 + 4M + 6H_2O$$

العملية عادة تتم في مجال الرقم الهيدروجيني (pH) من ٨ إلي ١١ لتأكيد الاستخدام الكفؤ لمادة البوروهيدريد. عند الرقم الهيدروجيني أقل من ٨ يزداد استهلاك البوروهيدريد نتيجة التحلل للبوروهيدريد، بينما عند رقم هيدروجيني أعلا من ١١ يقل معدل التفاعل، يتم تعيين أفضل رقم هيدروجيني بالاختبار لموازنة استخدام البوروهيدريد مقابل زمن التفاعل ونوعية السائل بعد التفاعل (Effluent Quality).

صوديوم بوروهيدريد يمكن أن يكون مفيداً خاصة لاستعادة المعادن من محاليل المخلفات، وهو مؤثر لإزالة الرصاص، الزئبق، النيكل، النحاس، الكادميوم، والمعادن الثمينة مثل الذهب، الفضة، والبلاتين. ثم خفض حجم الحمأة إلي ما يزيد عن ٥٠% لعملية الصوديوم بوروهيدريد مقارنة بترسيب لبن الجير. صوديوم بورهيدريد متاح كمسحوق نشط حر التدفق أو في شكل محلول مستقر من صوديوم بوروهيدريد في الصودا الكاوية، عموماً يتم عادة استخدام المجال القلوي، ذلك لأنه من السهل تداوله بواسطة القياس الكيمائي ومعدة التخزين.

هـ. السمنته: Cementation

السمنته يعني بها هنا إزاحة وترسيب المعدن من المحلول بواسطة معدن أعلا في تسلسل القوة الدافعة، تحديداً، فهي عملية كهروكيميائية أكثر منها عملية ترسيب كيميائي. وتم ذكرها هنا كبديل لعمليات الترسيب الأخرى. العملية يمكن استخدامها لإزالة أو استعادة الأيونات المعدنية القابلة للإختزال من تدفقات المخلفات المائية، أمثلة هي ترسيب الفضة من محاليل التصوير الفوتوغرافي، ترسيب النحاس من محاليل

معالجة الأسطح، إختزال الكروم السداسي في تدفقات الصرف للترسيب بعد ذلك بواسطة لبن الجير (Lime). استخدام السمنته يوفر ميزه اقتصادية كبيرة مقارنة بالطرق الأخرى في حالات استعادة المعدن الثمين مثل الذهب، الفضة، أو النحاس باستخدام خردة مادة إختزال (Scrap Reductant Material).

طرق ترسيب أخرى:

توجد طرق ترسيب أخرى التي يمكن اعتبارها لمعالجة المخلفات المحتوية علي مركبات معدنية معينة، خاصة حيث المخلفات تحتوى معدن واحد، حيث يكون المطلوب إستعادة المعدن. الكاتآيونات ثلاثية التكافؤ مثل الحديد، الألومنيوم، الكروم يمكن إزالتها انتقائياً من المحاليل المحتوية علي كاتآيونات ثنائية التكافؤ وكاتآيونات أحادية التكافؤ بترسيب الفوسفور. هذه يمكن أن تكون طريقة مؤثرة جداً لفصل واستعادة المعدن ثلاثي التكافؤ مثل الكروم من خليط لمحلول المخلفات.

الباريوم يمكن ترسيبه في شكل كبريتات الباريوم، وهي مادة شديدة الثبات غير مذابة وغير خطره. السلينيوم يمكن استعادته من محاليل المخلفات بالتفاعل مع ثاني أكسيد الكبريت لترسيب السيلينيوم المعدني، مركبات السيلينيوم (Selenides) يمكن إزالتها بالترسيب في شكل ملح سيلينايد الحديد غير المذاب والفضة يمكن ترسيبها من المحلول في شكل كلوريد الفضة غير المذاب.

٣. اعتبارات التصميم:

الاعتبارات التصميمية التالية والبدائل المتعلقة باستخدام الترسيب لمعالجة المخلفات الخطره تكون مرتبطة إما بعمليات الترسيب نفسها أو بطبيعة المخلفات الحاملة للمعدن الخطر المطلوب معالجته. في كثير من الحالات تكون محاليل المخلفات المعدنية الخطره مركزه نسبياً، وتحتوي خليط من مكونات مختلفة بتركيزات عاليه. مثال محلول طرف الطلاء المعدني، أحواض معالجة الأسطح بالكيماويات (Pickling). معالجة تلك المخلفات بالترسيب يتطلب عادة تصميم خاص وطرق تشغيل خاصة.

فصل المخلفات والمعالجة المسبقة : Waste Segregation And Pretreatment

عند تصميم نظام ترسيب للمخلفات التي من مصادر مختلفة، ما يلزم تكلفة عاليه في حالة فصل مخلفات معينة، العديد من المخلفات المحتوية علي المعادن التي يمكن أن تعالج بالترسيب تحتوى كذلك علي السيانيد الذى يلزم إزالته ليس فقط لتحقيق معايير التخلص ولكن لأن السيانيد يعمل كعامل تعقيد (Complexing Agent) الذى يعيق

الترسيب. المخلفات التي تحتوى الكروم السداسي لا يمكن معالجتها مباشرة بالترسيب بالإيدروكسيد. الكروم يجب أولاً اختزاله إلي التكافؤ الثلاثي.

السيانيد يمكن معالجته المسبقة بالتدمير إلي ثاني أكسيد الكربون والنيتروجين بالكلورة القلوية. الكروم السداسي يمكن اختزاله إلي الكروم الثلاثي بواسطة عامل اختزال مثل ثاني أكسيد الكبريت عند رقم هيدروجيني منخفض. رغم أن تلك العمليات قد تستخدم لتجميع التدفقات للمخلفات، فإن فصل مخلفات السيانيد والكروم السداسي يوفر المعالجة المسبقة لتدفقات مخلفات أصغر. وهذا يتطلب أوعية تفاعل أصغر ومعدة تغذية للكيماويات، وانخفاض الاستخدام الكيماوي لضبط الرقم الهيدروجيني وكذلك للكلور ولعامل الاختزال حيث سيكون هناك مواد أقل التي تتطلب تلك الكيماويات.

اختبار القنينة: Jar Testing

الطبيعة عالية التغير للمخلفات الخطره والتأثير الكبير الذى يمكن أن يكون لكثير من مكونات المخلفات علي عمليات الترسيب جعل من الاختبار ضرورة بهدف الاختيار المناسب لمعايير التصميم لعملية المعالجة للمخلفات الخطرة بالترسيب. اختبارات القنينة المعملية علي عينات المخلفات يمكن عملها ببساطة وبسرعة لتعيين جرعات المرسب، وأفضل رقم هيدروجيني ، وقابلية المواد للترسيب، متطلبات مساعدات الترسيب، وتركيزات المعدن المتبقية. كذلك يمكن استخدام اختبار القنينة لمقارنة عمليات الترسيب التبادلية، في معالجة المخلفات المركزة بطريقة الدفعات. يتم عادة عمل اختبار القنينة لتصميم طريقة المعالجة لكل دفعة معالجة من المخلفات.

الجير مقابل الصودا: Lime Versus Caustic

يمكن استخدام لبن الجير أو الصودا كمصدر لأيونات الإيدروكسيد لترسيب أيدروكسيدات المعدن. يوجد العديد من الاختلافات الهامة التي يجب اعتبارها عند اختبار النظام لاستخدام معين. الصودا أكثر تكلفة من الجير، ولكنها أسهل في التداول والتغذية وتتطلب معدة بسيطة نسبياً للتخزين والضخ والقياس. الجير يجب تحويله إلي الجير المطفي (إذا تم الحصول عليه في شكل الجير الحي) ، وتحويله إلي ردغة وتخزينه في حوض مجهز بقلاب.

لمنع حدوث الانسداد لخطوط المواسير والمحابس، فإنه عادة يتم التغذية بلبن الجير من حلقة يتم خلالها الضخ المستمر للردغة من حوض الردغة إلي نقطة الاستخدام ثم العودة ثانية إلي الحوض. يستخدم خط تغذية قصير ومحبس تضييق

لخفض الانسداد. أحياناً تستخدم خراطيم مطاط بحيث يمكن بسهولة نظافة التراكمات في الخطوط. لذلك فإن تكلفة التغذية للبن الجير يمكن أن تكون أكبر من تلك للصودا.

بخلاف التكلفة العالية لنظام التغذية للجير، فإن حجم وتكلفة عملية فصل المادة الصلبة وسحب المياه يمكن أن تكون عاليه في حالة الترسيب بالصودا مقارنة بالترسيب بالجير. الرواسب المتكونة بترسيب الصودا عادة لا ترسب ولا تزال منها المياه كما في حالة الحمأة من نظم الترسيب الكبيرة للجير. لذلك فإنه قد يكون مطلوباً مروقات ضخمة ومعدة سحب المياه أكبر للحصول علي نفس نوعية السائل بعد المعالجة ونتائج سحب المياه التي يمكن الحصول عليها باستخدام لبن الجير. إذا كانت المخلفات ذات محتوى عالي من الكبريتات، كما في حالة من حامض الكبريتيك، فإن ترسيب كبريتات الكالسيوم سيزيد حجم الحمأة من ترسيب الجير. علي الجانب الآخر هذه المادة تعاون في سحب المياه من الحمأة بسبب تلك الاعتبارات فإن الاختيار بين الجير والصودا لترسيب الأيدروكسيد لا يتم عمله علي أساس تكلفة الكيماويات والتغذية فقط، خاصة في حالة النظم الكبيرة، يتم عمل الاختبارات لتقدير الفروق في قابلية الحمأة للترسيب وسحب المياه والتأثير علي التكلفة الكلية. مميزات وعيوب ترسيب الجير والصودا موضح في شكل موجز بالجدول الآتي:

البيان	البيـــــان	
	الجير	الصودا
المميزات	• تكلفة قليلة للكيماويات • راسب أكثر قدرة علي الترسيب والترشيح	أكثر تفاعلية يسهل تداوله
العيوب	• يصعب تداوله مقارنة بالصودا. • تكلفة عالية لنظام التغذية. • تكلفة عالية للصيانة. • زيادة الحمأة في حالة وجود الكبريتات	• تكلفة كيماويات عالية. • راسب أقل قدرة علي الترسيب والترشيح. • تكلفة أعلا للترويق وسحب المياه. • زيادة المواد المذابة في السائل بعد المعالجة.

حرارة التفاعل: (Heat Of Reaction)

كثيراً من المخلفات الخطرة المحتوية علي معادن التي تكون قابلة للمعالجة بالترسيب يكون محاليل حامضية مركزه نسبياً، معالجة تلك المخلفات بالترسيب عادة

يتطلب التعادل (Neutralization) لضبط الرقم الهيدروجيني (pH) إلي أكثر من ٨. حرارة تفاعل التعادل المنتج للحرارة والترسيب يمكن أن ينتج عنها ارتفاع كبير في درجة الحرارة في حوض التفاعل، وقد يسبب طرطشة وانبعاث مواد متطايرة عند نقطة إضافة مادة التفاعل. يكون من المهم أن هذا العامل يتم مراعاته عند تصميم طريقة العمل في نظم الترسيب لضمان التأمين والحماية للمعدة وللعاملين.

حرارة التفاعل يمكن أن يتم التعامل معها بأحد الطرق الآتية:

١. تخفيض المخلفات المركزه.

٢. التحكم في معدل التعادل أى معدل التغذية بالعامل المساعد، لتجنب الارتفاع الزائد في درجة الحرارة في حوض التفاعل. أقصي درجة حرارة تشغيل بالنسبة لمادة الحوض من البلاستيك هي (٦٥°م) ١٥٠° فهرنهيت.

٣. إضافة ردغة لبن الجير (ومياه التجفيف عند الضرورة) إلي حوض التفاعل قبل إضافة مخلفات الحامض. هذا يغطي الحوض ويحميه

من الحامض القوي ويسمح بانتشار حرارة التفاعل خلال كتلة الردغة ومياه التخفيف في الحوض.

٤. تبريد حوض التفاعل من الخارج أو بالتهوية.

٥. التهوية المناسبة للانبعاثات.

٦. استخدام الحجز السطحي بمساحة سطحية كبيرة للتعادل.

ترسيب المعادن المعقدة: Recipitation of Complexed Metals

يوجد العديد من المركبات الكيماوية التي تعمل كعوامل تعقيد، بما يعيق أو يمنع حدوث استخدام طرق الترسيب التقليدية في معالجة المخلفات. المحتوية علي المعادن السيانيد، والامونيا وكذلك مركب إيديتا (EDTA) (Ethylene Diamenetetraacetic Acid). المعالجة المسبقة للأمونيا بواسطة التجريد بالهواء أو البخار، والسيانيد بالكلورة القلوية، يمكن استخدامها لإزالة وتدمير تلك المواد قبل الترسيب بالإيدروكسيد، (EDTA) يمكن ترسيبها كحامض حر عند رقم هيدروجيني منخفض، معالجة المخلفات المعقدة المحتوية علي المعدن بالاختزال الكيميائي والترسيب تم اعتماده للمخلفات المحتوية علي النحاس، القصدير، والرصاص.

الرقم الهيدروجيني لتدفقات المخلفات يتم خفضه لتكسير مختلف المركبات المعقدة للمعدن، يليه إضافة عامل الاختزال لاختزال المعادن إلي أدني حالة أكسدة لها،

والتي تسمح بترسيب المعادن يتم عندئذ إضافة لبن الجير لترسيب المعادن من المحلول.

طريقة أخرى خاصة للمركبات المعقدة من النحاس والنيكل هي الترسيب عند رقم هيدروجيني عالي (من ١١,٥ إلي ١٢,٥) باستخدام لبن الجير. الزيادة الكبيرة في الرقم الهيدروجيني (pH) يعتقد أن تساعد في حيود حالة الاتزان لتحلل المادة المعقدة لإنتاج أيونات المعدة غير المعقدة والتى يمكن عندئذ ترسيبها.

الترسيب المتزامن: Copre cipitation

الحصول علي السائل بعد المعالجة للصرف طبقاً للمعايير المقررة للمعادن السامة عادة لا يتم خلال الترسيب الكيمائي للمعادن فقط . الترسيب المتزامن مع معادن أخرى يمكن أن يعزز كفاءة المعالجة وحصول تركيزات أقل للمعدن في السائل بعد المعالجة وذلك بإزالة كلا من الأشكال المذابة والعالقة للمعدن. العملية تتضمن أنه بالإضافة إلي الترسيب للمعادن، يتم الادمصاص للأيونات المذابة علي الرواسب لمعادن أخرى والترويب للجسيمات الصلبة الدقيقة التي تم وقوعها في الشبكة بالترسيب. لقد نجح الترسيب المتزامن في إزالة الزرنيخ، الأنتيمون، السيلينيوم ، البريليوم، الكادميوم، الكروم، النحاس، الرصاص، الموليدنيوم، النيكل، الزنك.

مثال لاستخدام الترسيب المتزامن هو في معالجة المخلفات المحتوية علي الزرنيخ، الترسيب الكيميائي بالجير، المرسب الأكثر شيوعاً لا يمكنه الحصول علي مستويات متبقي منخفض من الزرنيخ عند مستويات رقم هيدروجيني (pH) معقولة. الرقم الهيدروجيني العالي جداً حتي (١٢) يكون مطلوباً لتحقيق أقصي إزالة للزرنيخ، بالإضافة إلي الحاجة العالية للكيماويات، فإن التعادل يكون مطلوبا قبل الصرف، والحمأة الناتجة يمكن أن تكون كثيرة. إضافة ملح الحديد أو الألومنيوم تحقيق أقصي إزالة للزرنيخ عند رقم هيدروجيني (pH) قريباً من التعادل.

الفصل السابع عشر

تكنولوجيا التجميد والتثبيت

Solidification And Stabilization Technology



١. مقدمة:

التجميد والتثبيت هو المصطلح الذي يشير إلي مجموعة شاملة من التقنيات و/أو العمليات التي تستخدم مواد الرباط (Binders) وإضافات لمعالجة المخلفات ولعلاج الأماكن الملوثة. تستخدم التقنية لخفض حركة وسمية الملوثات في المخلفات، تحسين خواص التداول للمخلفات في السوائل، وإعداد المخلفات للتخلص بالردم الأرضي (Land Fills).

التعريف بالتجميد والتثبيت والتغليف: Encapsulation

التجميد والتثبيت هما عمليات معالجة مصممة لتحسين التداول والخواص الطبيعية وخفض المساحة السطحية التي يمكن إنتقال الملوثات خلالها وتحديد الإذابة أو خفض السمية للمكونات الخطره. عمليات التجميد تحقق تلك النتائج بتحويل المخلفات إلي الشكل الصلب و/أو تغليف مكونات المخلفات. التجميد قد ينتج مخلفات في شكل قطعة واحدة، أو في شكل حبيبات، أو في شكل يشبه الطفلة أو في أى شكل يعتبر صلباً. التجميد يتضمن التغليف لجسيمات المخلفات الدقيقة (أى التغليف الميكروني)، والذى يساعد علي عزل الملوثات عن البيئة. التغليف الضخم (Macroencopsulation) يعني به التغليف للكتل الضخمة من مادة المخلفات أو وضع غلاف أو غشاء أو مادة أقل نفاذية مثل البلمرات، التي تغلف تماماً المادة الصلبة. وهذا تم الاشارة إليه بأنه التغليف السطحي. رغم أن التعبئة في براميل هو أحد أشكال التغليف إلا أنه لا يعتبر كذلك. التجميد ليس بالضروري أن يتضمن تفاعل كيماوي بين مكونات المخلفات وعوامل التجميد. العملية يمكن أن تقلل إلي حد كبير المساحة السطحية التي يمكن أن تكون معرضة للاستخلاص بالغسيل أو الإذابة أو الترشيح (Leachate) بهذا إعاقة الانتقال أو حركة أى ملوثات. خواص التداول قد تكون محسنة بدرجة كبيرة. التثبيت يشير إلي العمليات التي تحول الملوثات إلي الشكل الأقل إذابة، الأقل حركة، والأقل

سمية، وبذا خفض الامكانيات الخطره للمخلفات المعالجة. الكثير من العمليات يتم تصميمها لتنفيذ كلا من التجميد والتثبيت، رغم أن التثبيت يحدث قبل التجميد عادة.

لذلك فإن المصطلح التجميد/التثبيت يستخدم أحياناً إلا أن مصطلح (Fixation) استخدم لأى من التجميد أو التثبيت.

من المهم تفهم لغة هذه التقنية. وذلك بالإشارة إلي التعاريف التالية.

التجميد (Solidification) أو التصلب:

التجميد هو العملية حيث يتم إضافة مواد للمخلفات لإنتاج المنتج الصلب. وهي قد تتضمن أو لا تتضمن التفاعل الكيميائي أو الرباط الكيميائي مع ملوثات المخلفات والإضافات، ولكن قد تتفاعل مع الماء الحر في المخلفات. إمتصاص الماء بمواد الإمتصاص (Sawdust) لا يعتبر تجميد. التغليف الميكروني للجسيمات الدقيقة هو الآلية الرئيسية التي يمكن أن تقلل حركة الملوثات.

التثبيت: (Stabilization)

التثبيت يعني به العملية التي يتم بها تحويل المخلفات إلي الشكل الأكثر ثباتاً. يحدث التفاعل الكيميائي بين الإضافات والمخلفات لخفض الملوثات إلي أدني حالة من الإذابة، الحركة، و/أو السمية. التثبيت ليس بالضرورة منتجا للشكل الصلب والجامد. العمليات البيولوجية لاتؤخذ في الإعتبار.

التثبيت الكيميائي: (Chemical Fixation)

استخدام مصطلح التثبيت الكيميائي ليعني التجميد والتثبيت أو للجمع بين العمليتين. والمصطلح يتضمن إنتقال المركب السام إلي الشكل الجديد غير السام. لقد استخدم المصطلح بطريقة غير صحيحة لوصف العمليات التي لا تتضمن الرباط الكيمائي للملوث مع الإضافة.

التغليف: Encapsulation

التغليف هو العملية التي تتضمن التغطية الكاملة والإحتواء لجسيم المخلفات أو تكتل المخلفات مع مادة مثل إضافة مادة رباط، بوليمر، الأسفلت أو مادة مشابهة، التغليف الميكروني هو للجسيمات الدقيقة. التغليف للكتل الكبيرة من المخلفات أو للمواد الميكرونية المغلفة.

التزجيج: Vitrification

التزجيج هو العملية حيث تستخدم الطاقة لتحويل المادة إلي الحالة المنصهرة أو شبة المنصهرة. درجة الحرارة العالية (١٠٠٠°م) في العملية تعمل علي التحلل

الحراري وحرق المواد العضوية والمواد القابلة للإحتراق وتثبيت المعادن خلال العديد من الآليات. درجات الحرارة العالية هذه يمكن كذلك أن تعمل علي تبخير المواد العضوية وبعض المواد المعدنية.

الامتصاص أو الإمتزاز : Sorbtion

الامتصاص يتضمن إضافة مادة صلبة لتأخذ أى سائل حر في المخلفات. مثال، الكربون المنشط، سيليكات الصوديوم اللامائية، الطفلة، ومواد أخرى مشابهة. معظم عمليات الامتصاص تقوم بمجرد نقل السائل إلي سطح المادة الصلبة (مثل الإسفنج الذى يقوم بامتصاص الماء)، ولا يقلل من إمكانيات خفض الإذابة أو الحركة أو السمية (Leaching). استخدام الامتصاص هو لمجرد امتصاص السائل من المخلفات لتحقيق عدم وجود سائل في موقع الردم الأرضي. مواد الامتصاص المختارة تفيد في تعزيز عمليات التجميد والتثبيت.

٢. الاستخدامات:

عمليات التجميد / التثبيت مؤثرة في معالجة العديد من مواد المخلفات التي من الصعب إدارتها وتداولها بما فيها بعض النويات المشعة، تلك العمليات يمكن استخدامها لمعالجة خليط من الملوثات، كما استخدمت في معالجة تدفقات المخلفات الصناعية وفي إصلاح التربة الملوثة. كمثال، المركب العضوي الذى يحتوي علي المعادن الثقيلة قد تتم معالجته بالحرق يلي ذلك التجميد/التثبيت للمخلفات غير القابلة للحرق.

بينما تم قبل عمليات التجميد/التثبيت في معالجة المعادن الثقيلة، إلا أنه مازال خلاف إلي حد ما بالنسب لمعالجة المواد العضوية، ولكن، في السنين القريبة، استخدمت التقنية في معالجة مركبات عضوية مختارة واعتبرت مناسبة لبعض المخلفات المحتوية علي مواد عضوية شبة متطايرة أو غير متطايرة. وتعتبر تلك التقنية أنها غير مناسبة للمخلفات المحتوية علي المواد العضوية المتطايرة، رغم أن ذلك قد يعتمد علي طبيعة الخطورة للمركب المتطاير وما إذا كان وجوده سوف يتدخل في العملية من عدمه. المخلفات التي تحتوي تركيزات منخفضة من المواد العضوية الخطرة المخلوطة مع المواد غير العضوية قد تكون المعالجة لتدمير المواد العضوية مكلفة. في مثل هذه الحالات يكون التجميد/التثبيت هو الاختيار الجيد.

تقنيات الحرق، التحلل البيولوجي، الأكسدة الكيماوية أفضل من عمليات التجميد/ التثبيت عند معالجة المخلفات ذات التركيز العالى من المواد العضوية الخطره. نظراً لأن كثيراً من المكونات العضوية غير قطبية (Nonpolar) وغراونية ولا تألف الماء

(Hydrophobic)، فإنها لا تتفاعل مع مواد الرباط (Binders) غير العضوية، وهي يتم امتصاصها أو تغليفها في ثقوب البللورات. أحياناً يتم استخدام إضافات من المواد غير المحبة للماء مع مواد الرباط لزيادة التأثير لعملية التجميد/التثبيت في معالجة المواد العضوية. الإضافات مثل الكربون المنشط، الفحم، الطفلة المطورة، تم استخدامها لتعزيز نظم المعالجة بالتجميد/ التثبيت لمركبات عضوية معينة.

خصائص تقنيات التجميد/التثبيت:

عمليات التجميد/ التثبيت يمكن تصنيفها طبقاً لنوع مادة الرباط إلي العمليات العضوية وغير العضوية. مواد الرباط غير العضوية كانت هي الأكثر استخداما وتشمل مواد الأسمنت والبوزولانيك (Pozzolanic) أو مجموع الاثنين، مواد الربط تلك تشمل الأسمنت البورتلاندي، الأسمنت البورتلاندي/ الرماد المتطاير، الأسمنت البورتلاندي، السيليكيت المذابة، الجير/الرماد المتطاير، الجير أو غبار فرن الأسمنت، الأسمنت البورتلاندي/الجير، الأسمنت البورتلاندي /الطفلة.

نظم الرباط هذه تتطلب الماء لحدوث التفاعل الكيميائي ولذلك يشار إليها أحياناً بأنها عمليات التجميد/التثبيت المائية. في تلك النظم عادة تحتوي مواد الربط الأسمنتية مواد التفاعل (Reactants) التي تساعد علي تثبيت المكونات (مثال، تحويل تلك المكونات إلي الشكل الأقل إذابة وأقل حركة) بالإضافة إلي الآلية العامة للإحتواء والتي هي التغليف الطبيعي. تلك التفاعلات تشبه لتلك التي تحدث في إنتاج الخرسانة. نظراً لأن الماء هو العامل الهام لذلك فإن كيمياء النظم الكيميائية تكون بتفاعلات التحلل المائي (Hydrolysis). نواتج التحلل يمكن أن تتفاعل لتكوين أنواع أيونية جديدة أو متعادلة، أو تكوين رواسب للأيدروكسيد، الأكاسيد، أو الأملاح (مثل الكربونات، الكبريتات، والسلفيدات) بينما نظم تفاعلات (Pozzolanic) للرماد المتطاير ورماد الفرن تختلف في بعض الحالات، إلا أن التفاعلات تكون شديدة التشابه لعمليات ذات الأساس الأسمنتي. الظروف المختلفة سوف تؤثر علي التفاعلات والأداء لتلك النظم. القلوية تؤثر علي حركة الإيدروكسيدات المعدنية، مع أدني إذابة تحدث خلال مجال الرقم الهيدروجيني من ٧,٥ إلي ١١. أحياناً يتم استخدام عوامل درئ (Buffers) لتساعد في مقاومة التغيرات السريعة للرقم الهيدروجيني (pH). جهد الأكسدة والإختزال (Redox) يلعب كذلك دوراً هاماً وتستخدم عوامل الأكسدة والاختزال لوضع المكونات ذات الحساسية للأكسدة والاختزال في أدني حالات الإذابة بالأكسدة.

كذلك المكونات العضوية يمكن أن تتفاعل ليحدث لها تحلل المائي، تغيرات في حالة الأكسدة والترسيب في شكل الملح.

أملاح الفوسفات المذابة مع القلوي تستخدم لإحكام الرقم الهيدروجيني وتكوين معقد الفوسفات المعدني ذو الإذابة المنخفضة.

مواد الربط العضوية التي إما أنه تم استخدامها أو تجربتها تشمل الأسفلت (البيتومين)، الإيبوكسايد ((Epoxide)، البولي إيستر، البولي أوليفتر (أساساً البولي إيثيلين، البولي بيوتاداي إين)، يوريا فورمالدهيد، ومواد أخرى. استخدمت مواد الربط العضوية لتجميد المخلفات المشعة وكذلك لبعض المواد الخطره العضوية التي لا يمكن تدميرها بالطرق الحرارية.

استخدام الجمع بين مواد الربط العضوية وغير العضوية. وهذا يشمل الدياثوم الأرضي (Diatomaceous Earth) مع الاسمنت والبولي ستيرين، البولي يوريثين، والأسمنت، وجيل البوليمر مع السيليكيت وأسمنت الجير.

مواد الربط العضوية تستخدم في نوعين من العمليات، الثيرموبلاستك (الترتلين بالتسخين ويمكن تشكيلها) ، الثيرموسيت (الذى يتجمد بعد التشكيل الحراري ولا يمكن تليينه بعدئذ) مع الراتنجات العضوية.

عمليات الثيرموبلاستك تخلط جسيمات المخلفات الجافة مع الأسفلت المنصهر أو مواد مشابهة. الاحتجاز الطبيعي هو الآلية الأولي لاحتواء الملوثات. الآتي لتوفير معلومات إضافية.

- يتم تجفيف المخلفات وخلطها مع مادة البلاستك الساخنة، مثل الأسفلت، البولي ايثيلين، أو أى مادة متوافقة.
- العملية يمكن أن تكون مؤثرة لبعض المواد المذابة والسامة التي لا تعالج بالعمليات الأخري. مثال، تلك هي واحدة من العمليات القليلة القابلة للتطبيق إلي التجميد/التثبيت لأملاح الرش – التجفيف (Spray – Dried).

عمليات الثيرموسيت تعتمد علي استخدام الراتنجات مثل اليوريا فورمالدهايد وتكوين البوليمر لتثبيت المخلفات. تم تقييم تلك العمليات لمعالجة الكلوريدات العضوية، الفينولات، حمأة البويات، السيانيدات، الزرنيخ، حمأة الطلاء الكهربي،... إلخ. طبيعي لا يوجد تفاعل بين مكونات المخلفات والبوليمر لتطوير، عدم إذابة، أو تدمير الملوثات.

الإضافات لعمليات التجميد / التثبيت:

تم استخدام العديد من الغضافات لتحسين عمليات التجميد/التثبيت، بعض الأمثلة تشمل السيليكات المذابة لخفض التداخل من أيونات المعدن، أنواع طفلة مختارة

لامتصاص السوائل وربط آن أيونات معينة أو كاتأيونات ، الجير ، الرماد المتطاير (Fly Ash)، الصودا آش، والمواد المشابهة التي تساعد علي استمرار الحالة القلوية، الطفلة، الطفلة المحبة للمواد العضوية (Organophilic) تم استخدامهم للمساعدة في تثبيت ملوثات عضوية معينة، وأخرى. عند استخدام الإضافات ، يجب الحرص نحو مراعاة أن تلك الإضافات عند قيامها بتحسين بعض الخصائص لا تكون ضارة بأخرى، بما يتطلب التقييم لتلك الإضافات.

مخططات التصنيع للتجميد/التثبيت:

S/S Processing Schemes:

يوجد العديد من الطرق التي استخدمت في تلك التطبيقات والتي تشمل:

* **التصنيع في البرميل In-Drum Processing**

في هذه العملية يتم إضافة العوامل المساعدة لعملية التجميد/التثبيت إلي المخلفات الموجودة في البرميل أو أى وعاء آخر. بعد الخلط والتجميد والتصلب (Setting)، يتم عادة صرف المخلفات المعالجة من الوعاء. يجب مراعاة زيادة الحجم، والحاجة إلي ضمان الخلط الجيد للإضافات مع المخلفات.

* **التصنيع في المصنع: In Plant Processing**

يقصد بهذا أن المصنع مصمم لمعالجة مواد ضخمة من المخلفات بطريقة التجميد/التثبيت. يمكن أن يكون هذا المصنع عبارة عن وحدة خاصة لمعالجة المخلفات من المنتجات أو المخلفات التي تصل إليها من مصدر آخر.

* **وحدة المعالجة المتحركة: Mobile Plant Processing**

تعمل تلك الوحدة علي مقطورة حيث يمكن تحريكها من مكان إلي آخر، تلك الوحدات تعالج المخلفات بضخ المخلفات السائلة (كما في حالة من حوض المخلفات) أو بمعالجة المواد الصلبة باستخدام المطحنة العجينية أو معدة مشابهة وذلك مع إضافة الإضافات.

* المعالجة خارج الموقع حيث يتم التخلص من المخلفات بعد المعالجة في حفرة الردم الأرضي.

المعالجة في الموقع:

إضافة و/أو حقن العوامل المساعدة للتجميد/التثبيت إلي مساحة التربة الملوثة، أو تحت السطح للموقع الملوث مع الخلط الجيد يشار إليه بالمعالجة في الموقع. المخلفات

المعالجة من الطبيعي أن يتم تركها في مكانها. في بعض الحالات يتم استخدام لقم حفر وتجهيزات حقن لحقن الإضافات وعمل الخلط علي أعماق كبيرة.

التداخل مع عمليات التجميد/التثبيت:

يوجد عدد من المواد والعوامل التي يمكن أن تتداخل مع عمليات التجميد/التثبيت وتؤثر على العملية و/ أو كفاءة المنتج بطرق مختلفة. الأمثلة القليلة تشمل الخفض في إجهاد الضغط للمنتجات ذات الأساس الأسمنتي بسبب الفينولات، الزيوت والشحوم قد تضعف الرباط وتقلل من إجهادات الضغط، المواد العضوية المكلورة تزيد الفترة الزمنية للشك (Setting) وتقلل من قدرة المنتج علي التحمل، الأملاح المعدنية المذابة يكون من الصعب تجميدها مع خفض قدرة التحمل للمنتج للنظم ذات الأساس الأسمنتي، الهاليدات (Halides) قد تؤخر الشك كما يسهل استخلاصها بالغسيل (Leached) من المخلفات، الكبريتات تؤخر الشك وتسبب الانتفاخ والتشظي والتقشر (Spalling)، وخلافه . التداخلات مع عمليات التجميد يؤثر عموماً علي التفاعلات وينتج عنه خفض القوة لشكل المخلفات المعالجة. بالنسبة للتثبيت، فإن التداخلات عادة تتصف بعدم التوافق الكيميائي ما بين المكونات ومواد الربط، وقد تحدث تفاعلات غير مرغوب فيها كما في حالة انطلاق سيانيد الهيدروجين عند إضافة ماص للحامض مع المخلفات المحتوية علي السيانيد.

المعالجة المسبقة لتحسين عمليات التجميد/التثبيت:

في بعض الحالات، تكون المعالجة المسبقة مطلوبة لإعداد المخلفات لتكون أكثر قابلية للتجميد/التثبيت أو لتحسين الأداء للعملية والمنتج. كمثال، إختزال الكروم السداسي إلي الثلاثي سوف يجعل الكروم في الشكل الأقل إذابة. المخلفات المحتوية علي المخلفات العضوية المتطايرة قد تتطلب المعالجة المسبقة لإزالتها تلك المواد المتطايرة. المخلفات الأخرى المحتوية علي التي تتداخل مع تفاعلات التجميد/التثبيت قد تتطلب معالجة مسبقة مثل الحرق أو إضافة مادة امتصاص، لاحكام التأثيرات الضارة للعملية.

عمل الاختبارات المعملية والميدانية:

يلزم إجراء الاختبارات المعملية لتقدير نوعية الاضافات وكمياتها طبقاً لنوع المخلفات وخاصة بالنسبة لمواد الرباط ومواد الامتصاص والمقادير المناسبة من ناحية الكمية. كما يجب عمل الاختبارات علي المنتج المعالج بالنسبة لمدي تسرب المخلفات بفعل المياه والردم الأرضي.. إلخ.

الفصل الثامن عشر

الأكسدة الكيميائية والإختزال

Chemical Oxidation And Reduction



١. مقدمة:

مبادئ عمليات الأكسدة – الإختزال:

تفاعلات الأكسدة الإختزال (Redox) هي تلك التفاعلات التي فيها حالة الأكسدة للذرات تتغير نتيجة لانتقال الإليكترونيات من أحد أصناف الكيماويات إلي آخر. يقال أن المصنف الكيماوي يتأكسد في حالة زيادة رقم الأكسدة له (أى فقده للإلكترونيات)، إذا كانت حالة الأكسدة للصنف الكيماوي تقل (أى أنه يكتسب إليكترونات)، فإنه يختزل، لكن يحدث تفاعل الأكسدة الإختزال فإنه يجب ان يكون هناك كلا من المختزل (Reductant) والمؤكسد (Oxidant)، مثال ، في التفاعل التالي.

$$Fe^{o} + Cu^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu^{o}$$

Cu^{2+} هو المؤكسد أو عامل الأكسدة. النحاس يختزل من حالة الأكسدة ٢+ إلي ٠ الحديد يعمل كعامل إختزال (كمختزل). الحديد المعدني. الذى له حالة أكسدة صفر يتأكسد إلي الحديدوز الذى له حالة أكسدة =٢+. يستخدم مصطلح الأكسدة إذا كانت المادة الكيماوية المستهدفة (الملوث) تتأكسد، والاختزال في حالة إختزال المادة الكيماوية. فمثلاً، في حالة أكسدة السيانيد فإن (CN^-) يتأكسد إلي السيانيت (CNO^-). ولكن هذا التفاعل لا يمكن حدوثه بدون الإختزال لعامل الأكسدة. فمثلاً، يمكن أكسدة السيانيد باستخدام الكلور. في هذه الحالة يكون التفاعل الكلي هو:

$$3Cl_2 + 2OH^- + CN^- \rightarrow CNO^- + Cl^- + H_2O$$

هنا يكون الكلور هو المؤكسد ويحدث له اختزال. السيانيد هو المختزل وتحدث له أكسدة.

٢. أكسدة المخلفات الخطره:

الأكسدة الكيميائية استخدمت لمعالجة المخلفات الخطره والمخلفات غير الخطرة، مياه الشرب، مياه الصرف. التقنية تم استخدامها بسهولة لأكسدة العديد من الملوثات العضوية بما فيها (Pesticides, Indoles, Phenols) والمذيبات المكلورة (Polycyclic Aromatic

البنزين، التولوين. الملوثات غير العضوية القابلة للأكسدة تشمل hydrocar Bons، السلفيدات (Sulfides)، الأمونيا، السيانيد، المعادن الثقيلة (مثل الزئبق، الحديد، المنجنيز). الكيماويات المستخدمة عادة كمؤكسدات تشمل الكلور (في شكل غاز الكلور أو أملاح الهيدوكلورايت)، ثاني أكسيد الكلور، ثاني أكسيد الهيدروجين، برمجنات البوتاسيوم، الأكسجين ، الأوزون، وشق الأيدروكسيد (OH^-) باستثناء أكسدة الهواء الرطب وعمليات الاحتراق فإن عمليات الأكسدة تكون مؤثرة فقط علي المخلفات المخففة (حيث الأكسجين الكيماوي المطلوب–COD يكون أقل من ٥٠٠٠ ملجرام/لتر)، هذا يرجع إلي التكلفة العالية للمؤكسدات الضرورية لمعالجة المخلفات عالية التركيز والمياه الجوفية الملوثة. يجب ملاحظة أن بعض عمليات الأكسدة بما فيها أكسدة الهواء – الرطب، الأكسدة بالأوزون، استخدمت لمعالجة الحمأة والتربة.

كيماويات الأكسدة:

بينما أن كثيراً من الكيماويات يمكن استخدامها كعوامل أكسدة، فإن القليل نسبياً هو المستخدم في معالجة المخلفات الخطره. إختيار المؤكسدات يكون محدوداً طبقاً لجهد الأكسدة والإختزال، السمية، سهولة الاستخدام، التكلفة، تكوين المنتجات الثانوية. استخدام عمليات الأكسدة تتطلب عادة اختبارات معملية وحقلية مكثفة قبل اختيار المؤكسد المناسب وتصميم المعدة.

المؤكسدات المستخدمة سيتم مناقشتها.

أ. الكلور (غاز الكلور وأملاح الهيبوكلورايت):

الكلور غاز أصفر يميل إلي الاخضر وهو غاز عالي النشاط والتفاعلية، الكلور غاز سام وشديد الإثارة للأغشية المخاطية. عادة يتم إمداده في الشكل السائل المضغوط في اسطوانات من الصلب. الكلور الغاز يستخدم عادة في المرافق الضخمة لكونه أقل تكلفة من أملاح الهيبوكلورايت. الكلور يذوب في الماء لتكوين حامض الهيبوكلوراس، الذى يتحلل لتكوين الهيبوكلورايت بالتفاعلات.

$$CL_2 + H_2O = HOCL + H^+ + Cl^-$$

$$HOCl = H^+ + ocl^-$$

نظراً لأن ثابت الإتزان (Equilibrium Constant) لإذابة (Dissolution) غاز الكلور صغيراً (٥×١٠^{-٤} عند ٢٥°م)، فإن معظم الغاز الذي يضاف يتحلل لتكوين حامض الهيبوكلوراس (عدا عند رقم هيدروجيني أقل من ١ (pH <1).

هيبوكلورايت الصوديوم والكالسيوم كلاهما سهل التداول مقارنة بالكلور. هيبوكلورايت الصوديوم يمكن إمداده في شكل الحبيبات أو الأقراص أو في شكل سائل المحتوي علي ١٤–١٥% كلور نشط، المحلول السائل يجب حفظه في الظلام وعند

درجة حرارة منخفضة لمنع التحلل إلي الكلور. كذلك فإن مساحة التخــزين يلــزم أن تكون جيدة التهوية. بالإضافة إلي أن محاليل الكلور يجب أن تكون بعيــدة عــن ولا تلتصق مع معظم المعادن، حيث المعادن تساعد علي تحللها.

الكلورة تستخدم علي نطاق واسع في معالجة مياه الشرب أساساً للتطهير. تصميم نظم الاستخدام والقياس والالتصاق لمعالجة المخلفات الخطره يكون مبنياً علي تقنيــة التطهير، ولكن، كما في حالة التطهير، في حالة وجود مركبات عضوية معينــة فــإن استخدام جرعات عالية من الكلور يمكن أن ينتج عنه تكــوين مركبـــات ســامة و/أو مسرطنة، مسببة للطفر الوراثي (Mutagenic) مثل مركبات (Chlorohydroxy Furanones, Dichloro acetic Acid, and Chloropicrin) الكلور يمكن استخدامه لأكــسدة العديــد مــن المركبات، بما فيها الأمونيــا، الــسلفيد، الكحــولات الكبريتيــة (Mercaptans). أحــد الاستخدامات الهامة للكلور في معالجة المخلفات الخطره هو لأكسدة مخلفات محاليــل السيانيد المخففة (أقل من ١٠٠٠ ملجرام/لتر من السيانيد الكلي). خلال الكلورة القلوية، يتم إضافة أيون الهيبوكلورايت إلي المحلول أو إنتاجه في المحلول بإضافة غاز الكلور وأيدروكسيد الصوديوم إلي تدفق المخلفات. تحدث الأكــسدة للــسيانيد بعمليــة مــن خطوتين.

$$CN^- + H_2O + OCL^- \rightarrow CNCL + 2OH^-$$

$$CNCL + 3OCL^- \rightarrow OCN^- + CL^- + H_2O$$

لتعزيز تكون السيانيت (Cyanate – OCN⁻)، فإن تلك التفاعلات عادة تتم عند رقم هيدروجيني أكبر من ١٠ $(pH > 10)$. كمية الكلور المطلوبة سوف تعتمد علي تركيز المواد الأخرى النشطة، بما فيها المعادن الثقيلة، والكيماويات العــضوية. نظــراً لأن السيانيت ذات سمية معتدلة، فإنه يتم أكسدتها ثانياً لتكوين ثاني أكسيد الكربون وغــاز النيتروجين.

$$2OCN^- + 3OCL^- + H_2O \rightarrow 2Co_2 + N_2 + 3CL^- + 2OH^-$$

نظراً لأن هذا التفاعل بطيئاً عند رقم هيدروجيني مرتفع $(pH > 10)$، فإن الرقم الهيدروجيني للمحلول عادة يتم خفضه إلي ٨,٥ تقريباً لتسهيل أكسدة السيانيت إلي ثاني أكسيد الكربون والنيتروجين. كذلك يمكن تدمير السيانيد (Cyanate) بالتحلل الحامــضي عند رقم هيدروجيني أقل من ٣ $(pH < 3)$، ولكن هذه المعالجة تتطلب التعــادل قبــل الصرف. عموماً، أكسدة الكلور أقل تكلفة عن التحلل الحامضي.

ب. ثاني أكسيد الكلور: (Chlorine Dioxide)

ثاني أكسيد الكلور غاز ذو لون أصفر يميل إلي الإحمرار وهو مفرقع وشــديد الإذابة في الماء. بينما يكون مفرقعاً عند ضغط جزئي أقل من ٧٠ مليمتر زئبق، فإنــه

يكون آمناً ومستقراً في المحاليل المحتوية علي أقل من ١-٢ جرام/لتر من ثاني أكسيد الكلور.

نظراً لأن غاز ثاني أكسيد الكلور غير مستقر، فإنه يلزم إنتاجه في الموقع. يمكن إنتاج الكلورتيس (Chlorotes) في المحاليل شديدة الحموضة بالتفاعل الآتي:

$$2CLO_3^- + 4HCL \rightarrow 2CLO_2 + CL_2 + 2H_2O + 2CL^-$$

بينما ينتج هذا التفاعل ثاني أكسيد الكلور والكلور بنسبة ٢ :١، فإن التفاعلات الجانبية تمنع حدوث هذا الشكل وتنتج نسب أعلا من الكلور. يمكن إضافة ثاني أكسيد الكبريت كعامل إختزال لزيادة إنتاجية ثاني أكسيد الكبريت. كذلك يمكن إنتاج ثاني أكسيد الكلور من الكلورايت (Chlorite) إما بعدم التسيب للكلورايت في الوسط الحامضي.

$$5NaCLO_2 + 4HCL \rightarrow 4CLO_2 + 2H_2O + 2CL^- + 5Na^+$$

أو بأكسدة الكلورايت باستخدام الكلور

$$5NaCLO_2 + CL_2 \rightarrow 2CLO_2 + 2CL^- + 2Na^+$$

تقريباً يمكن الحصول علي إنتاج كمي من ثاني أكسيد الكلور باستخدام أى من الطريقتين. يجب الحرص عند تحضير ثاني أكسيد الكلور لضمان أن المحاليل ليس لها تركيز يزيد عن حد تركيز الانفجار (٢ جرام/لتر). المحاليل ليس لها تركيز يزيد عن حد تركيز الانفجار (٢ جرام/لتر). المحاليل المخففة لثاني أكسيد الكلور يجب أن يتم تخزينها في بيئة باردة، مظلمة، وحامضية لمنع حدوث التحلل.

ثاني أكسيد الكلور عامل أكسدة قوي ويستخدم كمطهر في كثير من مرافق معالجة المياه. يمكن استخدامه لأكسدة سيانيد الهيدروجين، سيانيدات المعادن، السيانيت، السلفيد، الفينولات، الأمينات. ثاني أكسيد الكلور لا يسبب حدوث استبدال الكلور مع الكيماويات العضوية ولذلك فهو مفضل عن الكلور.

جـ. ثاني أكسيد الهيدروجين: (Hydrogen Peroxide)

ثاني أكسيد الهيدروجين سائل لا لون له ولا طعم وله كلا من قوة الأكسدة العالية وقوة الإختزال الضعيفة. وهو متاح عادة بتركيزات من ٣٠-٧٠%. التركيزات العالية لثاني أكسيد الهيدروجين عالية السمية والإثارة. اختلال التناسب بين الأكسدة والإختزال (Disproportionation) ينتج الماء والأكسجين.

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

هذا التفاعل بطئ في عدم وجود ملوثات مساعدة فإنه يمكن أن يكون مفرقعاً في وجودها. عادة يتم إضافة عوامل تثبيت (Stabilizers) إلي ثاني أكسيد الهيدروجين المتاح تجارياً لزيادة فترة التخزين التي تظل فيها المادة صالحة (Shelf Life). مواد التثبيت

المستخدمة عادة هي أملاح الفوسفات والبيروفوسفات، وأملاح القصدير. ثاني أكسيد الهيدروجين يتم حفظه في الظلام لمنع تحلله الضوئي.

يمكن استخدام ثاني أكسيد الهيدروجين لإزالة الكحولات الكبريتية (Mercaptans)، الأمينات (Amines)، السيانيد، والرصاص من مياه الصرف. وهو مؤثر خاصة لأكسدة الفينول. ثاني أكسيد الهيدروجين يستخدم عادة مع كيماويات أخرى مثل (Cu(2), Fe(11) والأوزون، أو مع الاشعاع فوق البنفسجي لإنتاج شق (OH^-). مجموع الحديد وثاني أكسيد الهيدروجين يعرف بعامل فينتون (Fenton's Reagent). تمت معالجةمياه صرف الصناعات النسيجية لإزالة اللون باستخدام عامل فينتون (Ozone H_2O_2)، (Uv, H_2O_2). كذلك استخدم عامل فونتون للتحكم في السلفيد في برك التكرير، تسرب الأملاح من الردم الأرضي. في التربة والرواسب وجد أن عامل فونتون أنه مؤكسد للعديد من الملوثات مثل Poly Aromatic Hydro Carbons, Pentachloro Phenol, Octachloro Dibenzo-P-Dioxin.

د. برمنجنات البوتاسيوم:

برمنجنات البوتاسيوم مادة صلبة بللورية-مستقرة- غالباً سوداء، وهي شديدة الذوبان في الماء (٦٥ جرام/لتر عند ٢٠ْم). المحاليل المائية من برمنجنات البوتاسيوم تكون ذات لون ما بين القرنفلي (الأحمر الوردي) والشاحب، طبقاً للتركيز، يمكن إضافة برمنجنات البوتاسيوم في شكل محلول أو في الشكل الجاف ، ولكن يتم إضافتها عادة في شكل محلول . لها ميزة أنه من السهل التغذية بها وإحكامهاولذلك تكون متوافقة مع المرافق التي تستخدمها. يتم حفظ برمنجنات البوتاسيوم في مكان جاف، مظلم، بارد. في مثل هذه الظروف يمكن حفظها إلي ما لا نهاية.

تحلل البرمنجنات بالضوء أو بوجود ثاني أكسيد المنجنيز أو ملوثات أخرى ليس مشكلة إلا في حالة الإنتاج للتحاليل المعملية. المحاليل المائية يتم تخزينها في أوعية من الصلب وليس في أوعية من المطاط أو البلاستيك.

جهد الأكسدة للبرمنجنات يعتمد علي الرقم الهيدروجيني (pH). في المحاليل عالية الحموضة، يتم اختزال البرمنجنات من السباعي التكافؤ إلى الثنائي التكافؤ (Mn^{7+}To M^{2+})، إنتقال خمسة إليكترونات. هذا التفاعل له جهد أكسدة وإختزال (Redox) ١,٥١ فولت ، في مجال رقم هيدروجيني من ٣ إلي ١١ فإن البرمنجنات يحدث لها إختزال إلي $MnO_{2(s)}$. يحدث هذا خلال تفاعل انتقال ثلاث إليكترونات حيث يكون جهد الأكسدة والاختزال ١,٧ فولت. في حالة القلوية الشديدة (أكثر من ١٠ جزئ أيدروكسيد بوتاسيوم) يحدث تفاعل إليكترون واحد لتكوين (MnO_4^{-2})، هذا التفاعل ليس هاماً في المجالات الهندسية.

يمكن استخدام برمنجنات البوتاسيوم لتدمير المخلفات العضوية في مياه الصرف. وهو يتفاعل مع (Aldhydes), (Mercarptans), (Phenols) الأحماض العضوية المشبعة، لقد استخدمت كذلك لأكسدة كلا من (Mn(11), (Fe(11)، السلفيد، السيانيد. أحد السلبيات لاستخدام برمنجنات البوتاسيوم، هو أن استخدامها للمعالجة يمكن أن ينتج عنه وجود أملاح المنجنيز في السائل المعالج، تلك الأملاح يمكن أن تكون خطره. كذلك فإن البرمنجنات عالية التكلفة وتتطلب نسب تكافئية عالية.

هـ. الأكسجين: **Oxygen**

الأكسجين عبارة عن جزئ مكون من ذرتين وهو غاز قليل الذوبان في الماء (٩,٠٨ ملجرام/لتر عند ٢٠ ْم) . وهو آمن وغير مكلف . يتم تداول الأكسجين في شكل غاز يتم استخدام ناشرات الأكسجين، الباثقات، الحقن بالفنشوري أو أبراج التهوية لإمداد غاز الأكسجين إلي مياه الصرف.

الأكسجين يمكن توليده في الموقع من الهواء باستخدام التقطير منخفض درجة الحرارة (التبريد) أو بالادمصاص عند درجة الحرارة العالية/الادمصاص عند الضغط المنخفض. وكذلك يمكن تداوله في الموقع في الحالة السائلة.

الأكسجين يمكنه أكسدة كثيراً من الكيماويات العضوية. ولكن معدل الأكسدة للمواد العضوية منخفض جداً، لذلك فإنه غير مؤثر في أكسدة معظم المركبات العضوية عند درجة الحرارة العادية. يمكن استخدام الأكسجين لأكسدة كيماويات (F^{2+}), (Mn^{2+}) حيث تتوقف الأكسدة في تلك الحالات علي الرقم الهيدروجيني (pH). بالنسبة للحديد يجب أن يكون الرقم الهيدروجيني أكبر من (٧)، المنجنيز يتأكسد ببطء مقارنة بالحديد حيث يلزم رقم هيدروجيني (١٠) ليكون المعدل مؤثر.

و. الأوزون: **Ozone**

الأوزون هو غاز مؤقت الاستقرار، وله رائحة حلوة وقليل الذوبان في الماء وتتوقف إذابته أساساً علي درجة الحرارة والضغط الجزئي للغاز. مثل غاز الكلور فإن الأوزون سام ومهيج للأغشية المخاطية. يجب اتخاذ إجراءات الأمان عند العمل بالأوزون. بسبب نشاطه وقدرته العالية علي التفاعل فإنه لا يتم تداوله ولكن يجب إنتاجه في الموقع.

يتم توليد الأوزون بكفاءة باستخدام التفريغ الهالي (Corona Discharge)، تلك التقنية تستخدم الإليكترونات لانشطار جزيئات الأكسجين إلي ذرات والتي تتفاعل مع جزيئات أكسجين أخرى لتكوين الأوزون (O_3). باستخدام الأكسجين يمكن الحصول علي ٦% (بالحجم) من الأوزون بسهولة. باستخدام الهواء الجاف كغاز التغذية يمكن الحصول علي ٢% تقريباً من الأوزون في الهواء. من المهم عند إنتاج الأوزون أن يكون الهواء أو الأكسجين جافاً وذلك عند استخدام تقنية التفريغ الهالي. وجود الماء

ينتج عنه تكوين أكاسيد النيتروجين وشق الإيدروكسيد، وكلاهما يقلل من إنتاج الأوزون. بالإضافة ، فإنه مع الهواء يمكن تكوين حامض النيتريك من أكاسيد النيتروجين مسببًا مشاكل التآكل. كذلك يمكن إنتاج الأوزون بطرق بديلة تشمل الآتي.

(Rediochemical , Electrolytic Generation, Photochemical Gemeration).

- التوليد الكهركيميائي: يتم توليد تركيزات منخفضة من الأوزون وهذه الطريقة مناسبة للتركيزات المنخفضة.
- التوليد الإليكتروليتي: باستخدام تيار ثابت بفرق جهد منخفض لإنتاج الأوزون بتركيزات عالية في معالجة المياه. حالياً تم تطوير الخلايا الإليكتروليتية ذات مقاومة منخفضة ، وأقطاب جديدة والتى تحول التوليد الإليكتروليتي للأوزون طريقة مجدية.
- التوليد بالإشعاع الكيماوي (Radio Chemical): باستخدام الاشعاع عالي الطاقة للأكسجين ولكنه يتطلب معدات معقدة.

الأوزون عامل أكسدة قوي جداً، وهو أقوي من أى مؤكسد يستخدم في معالجة المياه ومياه الصرف. يمكن استخدام الأوزون لأكسدة العديد من المواد العضوية مثل Mercaptans, Chlorinated Olefinic, Phenols, Pesticides, Indoles . يتفاعل الأوزون مع المركبات الأروماتية، كما يتفاعل مع المركبات الأوليفين (Olefinic)، معالجة العديد من المركبات غير العضوية بما فيها السيانيدات، الحديد، والمنجنيز تمت باستخدام الأوزون.

في الماء، يتحلل الأوزون لتكوين شق الأيدروكسيد (OH^-)، معدل التحلل يتوقف علي الرقم الهيدروجيني (pH) وتركيزات ونوع الكيماويات والأيونات الموجودة. شق الأيدروكسيد مؤكسد أقوي من الأوزون ويؤكسد كثيراً من المركبات التى لا تتفاعل أو تتفاعل ببطء مع الأوزون.

ر. طرق الأكسدة المتقدمة:

طرق الأكسدة المتقدمة هي تلك التقنيات التي تتضمن توليد شق عالي النشاط وتحديداً هو شق الأيدروكسيد (OH) ، عند درجة الحرارة العادية. شق الأيدروكسيد هو مؤكسد شديد القوة وغير إنتقائي، ولكن عمره قصير لذلك فإنه يتم توليده في الموقع وليس بالإمداد كمحلول مركز. شق (OH) يمكن توليده باستخدام (الاوزون/ H_2O_2) ، الأوزون / UV) الأوزون / $H_2O_2/UV/H_2O_2$, $H_2O_2/Fe(11)$. آلية تفاعلات شق OH مع الكيماويات العضوية معقدة والأكسدة يمكن أن تحدث خلال ثلاث طرق. وهي استخلاص وتجريد الهيدروجين من مجموعة ($-CH_2$)، إضافة شق ، انتقال إليكترون. الشق الثاني المتكون خلال تلك التفاعلات يمكن أن يتفاعل مع أوزون إضافي، ومع واحد آخر، أو مع المركبات المستهدفة. مواد (Organ operoxides) يمكن أن تتكون

بتفاعل شق الكاربونايل (C.)Carbonyl مع الأكسجين الموجود. تلك المركبات يمكنها الدخول في التفاعل المتسلسل متضمناً الأوزون وشق الأيدروكسيد، بما ينتج عنه تكوين شق جديد أو (Superoxides) مركبات أخرى يمكن أن تتفاعل مع الشق الحر المنتج لانهاء التفاعل المتسلسل.

عموماً آلية التفاعلات المتضمنة شق (OH) ستكون أسرع مقارنة لتلك المتضمنة مؤكسدات أخرى.

٢. إختزال المخلفات الخطره: Reduction of Hazardous Wastes

في معالجة المخلفات الصناعية والخطره استخدم الاختزال أساساً مع الترسيب لإزالة المعادن الثقيلة مثل الكروم والنحاس من تدفقات المخلفات.

مواد الإختزال المستخدمة عادة:

كيماويات الاختزال المستخدمة عادة هي:

ثاني أكسيد الكبريت (SO_2)، أملاح الكبريت S(IV) مثل ملح ($NaHS_3$)، صوديوم هيبوسلفايت ($Na_2S_2O_4$)، Sodium Metabisu Fite ($Na_2S_2O_5$) ، المعادن ذات التكافؤ صفر مثل الحديد، أملاح الحديدوز والمستخدمة عادة كعوامل إختزال. كذلك يمكن استخدام المركبات الآتية كعوامل اختزال وهي:

Sodium Dithionites Hydrazine , Hydrogen Peroxide.

أ. ثاني أكسيد الكبريت وأملاح الكبريت رباعية التكافؤ:

Sulfur Dioxide and S(IV) Salts:

ثاني أكسيد الكبريت هو غاز يسهل تسييله. ومتاح تجارياً في شكل سائل تحت الضغط في اسطوانات أو براميل. قد يضاف ثاني أكسيد الكبريت إلي مياه الصرف أو بإذابة الغاز أولا في الماء ثم حقن المحلول في مياه الصرف لمعالجتها. لأن ثاني أكسيد الكبريت سام وذو رائحة كريهة، فإن التفاعلات التي تنتج يجب أن تتم في أوعية مغلقة.

أملاح الكبريت رباعية التكافؤ (17)، سلفيت الصوديوم (Na_2SO_3)، صوديوم باي سلفيت ($NaHSO_3$) يمكن استخدامها كذلك كعناصر إختزال. تلك الكيماويات أسهل في تداولها مقارنة بثاني أكسيد الكبريت، ذلك لأنه ليست هناك حاجة في تعبئتها تحت ضغط، كذلك من السهل إضافتها إلي مياه الصرف إما في شكل أملاح أو في شكل محاليل مركزه، في العمليات الكبيرة للإختزال الكبريتي (Sn/Fonator) بفضل ثاني أكسيد الكبريت من الناحية الاقتصادية وأملاح الكبريت الرباعية S(IV)، للعمليات الصغيرة.

قدرة الاختزال لأملاح (SIV) تتوقف علي الرقم الهيدروجيني (pH). السلفيت (Sulfite) عامل اختزال قوي بينما ثاني أكسيد الكبريت عامل اختزال ضعيف، لذلك، فإن قدرة الاختزال لمحاليل السلفيت تزداد مع زيادة الرقم الهيدروجيني (pH) . ولكن اختبار حالات التفاعل لعمليات المعالجة تتوقف كذلك علي تأثير الرقم الهيدروجيني علي السهولة التي يتم بها اختزال المادة الكيماوية المستهدفة فمثلاً، في المحلول الحامضي، يكون من السهل إختزال Cr(VI).

$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

بينما في المحلول القلوي Cr(VI) لا يتم اختزاله بسهولة.

$$Cr_2O_7^{-2} + 4H_2O + 6e^- = Cr(OH)_{3(s)} + 5OH^-$$

حيث في الحالة الحامضية E=1.33 V وفي الحالة القلوية E=-0.17 V لذلك فإنه يجب الأخذ في الاعتبار التغير في الطاقة الحرة (Free Energ) لتعيين الرقم الهيدروجيني (pH) الذى عنده يكون التفاعل محبباً من ناحية الديناميكا الحرارية (Thermodynamically). في هذه الحالة تكون نشاطات التفاعل محببة أكثر في الحالات الحامضية.

ثاني أكسيد الكبريت أو أملاح S(IV) تستخدم علي نطاق واسع لاختزال Cr(VI). اختزال Cr(VI) إلي Cr(III)، تم ترسيب Cr(III) في شكل أكسيد يستخدم لإزالة الكروم من محاليل الطلاء بالكروم ومياه الصرف الأخري المحتوية علي Cr(VI). الكروم السداسي (VI) يتم اختزاله تحت الظروف الحامضية، حيث التفاعل بطئ عند رقم هيدروجيني أكبر من ٣ (pH>3). بعد خطوة الاختزال، يتم رفع الرقم الهيدروجيني لترسيب أكسيد الكروم الثلاثي Cr(III). كذلك، فإنه نظراً لأن الأكسجين سوف يتفاعل مع (IV)، فإن العملية تكون أكثر كفاءة إذا تم استبعاد الأكسجين من وعاء التفاعل.

أملاح الكبريت رباعية التكافؤ S(IV) يمكن استخدامها لإزالة الكلور أو البرمنجنات من الماء. كذلك يمكن استخدام ثاني أكسيد الكبريت لإزالة السيلينيت (Selenate), (Tellurate) باختزالهم إلي شكلهم العنصرى. المعدن المترسب يمكن عندئذ إزالته بالترسيب أو بالترشيح.

ب. المعادن ذات التكافؤ صفر: Zero Valent Metals

تستخدم المعادن ذات التكافؤ صفر لعدد من المعالجات. الحديد مفضل بسبب انخفاض سعره ولأن المعادن الأخرى يمكن أن ينتج منتجات غير مرغوبه. فمثلاً، Zn يتأكسد إلي Zn^{2+} يكون ساماً، العديد من أشكال الحديد بما فيها مسحوق الحديد، الليف

الفولاذي (Steel Wool) ، برادة الحديد (Iron Fillings)، والحديد الخردة ممكن استخدامه.

الحديد يستخدم في بعض عمليات الطلاء المعدني لاختزال الكروم سداسي التكافؤ من أحواض الطلاء الكهربي. التفاعل الذى يحدث هو كالآتي:

$$Cr_2O_7^{2-} + 3Fe + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Fe^{2+} + 7H_2O$$

كذلك يستخدم الحديد لإزالة أيونات المعدن الأكثر موجباً للشحنة الكهربية (More Electropositive) من المحلول . فمثلاً الحديد يزيل Cu^{2+} من المحلول.

$$Fe + Cu^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu$$

كذلك يمكن استخدام الحديد لاستعادة الفضة من محاليل التصوير الفوتوغرافي.

كذلك استخدام الحديد في استخدامات أخرى متضمنة إزالة ألوان المحاليل المحتوية علي صبغات (Azo Dyes) واختزال المركبات النيتروجينية الأروماتية (Nitroaromatics) استخدام الحديد لإزالة النترات الزائدة من المياه الجوفية تم اقتراحه كذلك.

في السنين القريبة، حدث اهتمام نحو استخدام معدن الحديد لإزالة الهيدروكربونات المكلورة وملوثات أخرى من المياه الجوفية، تم عمل دراسات ريادية باستخدام الحاجز النفاذ المسامي المحتوي علي خليط من الحديد والرمل لإصلاح المياه الجوفية في الموقع. التقديرات الأولية للتكلفة أظهرت أن هذه التقنية يمكن أن تكون أرخص عن استخدامات الضخ والمعالجة، استخدام عامود محتوياً علي خليط من الحديد والرمل لمعالجة المياه الجوفية فوق سطح الأرض تم بحثه كذلك.

جـ. كربونات الحديدوز (Ferous Sulfate)

كبريتات الحديدوز هو الشكل المتاح والمنخفض التكاليف للحديد Fe(II) ويستخدم كمختزل في عدد من الاستخدامات. بينما أن الحديد هو مختزل ضعيف إلي حد ما إلا أنه مختزل قوي قادر علي اختزال Cr(VI) إلي Cr(III) و Hg(II) إلي Hg(0).

الميزة الرئيسية لكبريتات الحديدوز هي أنها غير مكلفة. في المحلول القلوي يتأكسد Fe(II) بالأكسجين، كما أن كبريتات الحديدوز الصلبة يسهل تخزينها وهي ثابتة نسبياً . العيوب نحو استخدام Fe(II) كعامل اختزال هي أنه، عند أكسدته ، يتم ترسيب Fe(III). وبالتالي فإن العملية ينتج عنها حجم كبير من الحمأة.

د. صوديوم داى ثيونايت : Sodium Dithionite

صوديوم داى ثيونايت ($Na_2S_2O_4$) والمعروف بصوديوم هيدروسلفيت أو صوديوم هيبوسلفيت، عبارة عن مسحوق أبيض الذى يكون مستقراً عند درجة حرارة الغرفة،

في المحلول المركز يتحلل بسرعة تحت الظروف الحامضية. في المحاليل القلوية، يكون مستقراً نسبياً، داى ثيونايت عامل اختزال قوي في المحلول القلوي، وحيث يمكنه اختزال Cr(VI) إلي Cr(III) في حالات التعادل أو القلوية، فإنه يفيد في معالجة المخلفات المتعادلة أو القلوية. هذا يجنب الحاجة إلي خفض الرقم الهيدروجيني للمحلول قبل خطوة الاختزال ثم عندئذ لرفعه قبل الصرف.

هـ. *الهيدرازين*: **Hydrazine**

الهيدرازين (N_2H_4) هو مختزل قوي، وهو سائل مدخن الذي يحترق في الهواء،بسبب نشاطه التفاعلي العالي فإنه يتم امداده في الشكل المائي (Hydrate) أو ملح.

الميزة الرئيسية للهيدرازين مقارنة بعوامل الاختزال الأخري هي أن ناتج تحلله هو الماء والنيتروجين، لذلك فإن استخدامه لا يزيد من إجمالي المواد الصلبة المذابة للمياه الجاري معالجتها. يستخدم الهيدرازين في عملية المعالجة بطريقة (Lancy) المستخدمة في معالجة مياه الشطف (Rinse water) من عمليات الطلاء الكهربي بالنحاس. استخدام الهيدرازين يسمح بإعادة استخدام المياه المعالجة بالشطف الأولي في تلك العملية.

سلبيات الهيدرازين هي (١) المتبقي من الهيدرازين بعد استخدامه يمكن أن يمثل مشكلة نظراً لأنه سام (٢) الهيدرازين مكلف نسبياً (٣) بسبب نشاطه العالي وتفاعله يجب الحرص عند تداوله لتجنب الإنفجارات. لتلك الأسباب فإن الهيدرازين لا يستخدم علي نطاق واسع في عمليات معالجة المخلفات.

و. **صوديوم بوروهيدرايد : Sodium Borohydride**

صوديوم بوروهيدرايد ($NaBH_4$) عامل اختزال قوي، وهو يباع تجارياً إما في شكل مسحوق بللوري أبيض أو في شكل محلول بتركيز ١٢% في ٤٠% أيدروكسيد صوديوم. محلول البوروهيدرايد يكون في حالة استقرار ولكن يجب الحرص عند تداوله نظراً لكونه كاوياً.

عند رقم هيدروجيني عالي (pH) يكون مستقراً في المحلول المائي، ولكن، في حالات التعادل أو الحموضة فإنه يتحلل سريعاً.

$$BH_4 + 4H_2O \rightarrow B(OH)_3 + OH^- + 4H_2$$

نظراً لأن ذلك التفاعل ينتج غاز الهيدروجين، فإنه يجب الحرص نحو تجنب الانفجار. الأوعية المحتوية علي محلول الهيدروهيدرايد يجب أن يتم تنفيثها (Vented) بطريقة جيدة.

الاستخدام الرئيسي للبوروهيدرايد هو لاستعادة المعادن الثمينة، البوروهيدرايد لايستخدم كثيراً لمعالجة مياه الصرف المحتوية علي معادن سامة ذلك لأن صوديوم بوروهيدرايد مكلفة، بالإضافة إلي أن تصاعد غاز الهيدروجين نتيجة التحلل يسبب حدوث انفجار، كما أن البوريت (Borate) التي تكونت نتيجة التحلل للبوروهيدرايت غير مرغوب فيها.

ز. ثاني أكسيد الهيدروجين: Hydrogen Peroxide

بينما ثاني أكسيد الهيدروجين يعتبر عادة كمؤكسد إلا أنه في حالات القلوية يكون عامل اختزال ضعيف، أحد المميزات لثاني أكسيد الهيدروجين هي أن ناتج أكسدته هو الأكسجين والماء. لذلك لا توجد زيادة في الأملاح الصلبة المذابة في مياه الصرف المعالجة.

تحت ظروف القلوية العالية pH ٧ إلي ٨,٥ يمكن لثاني أكسيد الهيدروجين اختزال Cr(VI) إلي Cr(III). كذلك يمكن استخدامه لازالة الفضة من محاليل التصوير الفوتوغرافي.

الخاتمة:

عمليات الأكسدة والاختزال الكيميائي استخدمت لمعالجة العديد من الكيماويات الخطره. رغم أن الكيماويات قد تكون مكلفة، فإن مثل تلك المعالجة يمكن أن تحقق إزالة الكيماويات المستهدفة من تدفقات مياه الصرف بدون إنتاج مخلفات اخرى كما في حالة التبادل الأيوني أو الكربون المنشط. زيادة القيود نحو صرف الكيماويات السامة في البيئة قد تفيد في التوسع نحو استخدام عمليات الأكسدة والاختزال الكيماوي.

الفصـــل التاسع عشر

التبخر خارج الغشاء

Pervaporation



19

١. مقدمة:

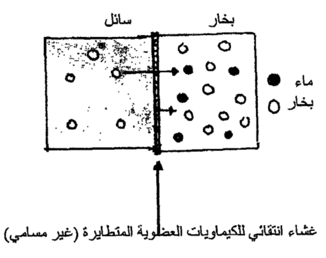
تكنولوجيا الغشاء يمكن استخدامها لفصل تجزئة وتركيز الملوثات أو المكونات. عموماً فهي تتطلب أدني تغيرات في درجة الحرارة وإضافة كيماوية، وتعمل بطرق إما مستمرة أو علي دفعات. وتستخدم طاقة أقل مقارنة بعمليات الفصل التقليدية، ولا تغير البناء الكيميائي للمواد، ويسهل تكاملها مع العمليات الموجودة بسبب حجمها المدمج وطبيعتها. لذلك، فإن استخدام عمليات الفصل الغشائي سوف تصبح ذات أهمية في المستقبل.

معظم التقنيات ذات الأساس الغشائي يمكن أن تستخدم لعمليات الفصل ذات الأهمية البيئية. وتلك تشمل، التناضح العكسي، الترشيح الفائق، الترشيح الميكروني، الترشيح بالتقنية الدقيقة (Nano Filteration)، الديلزة الكهربية، التبخر خارج الغشاء، أغشية السائل، مفاعلات الغشاء، نفاذية البخار (Vapor Permeation). في هذا الفصل سيتم تناول أساسيات التبخر خارج الغشاء وأمثلة لاستخداماته البيئية.

الخلفية:

التبخر خارج الغشاء هو العملية التي فيها تدفق السائل المحتوي علي اثنين أو أكثر من المكونات يتم وضعه ملتصقاً مع أحد أجنابه بغشاء بوليمر غير مسامي، بينما يتم علي الجانب الآخر تفريغ أو تصريف غاز. المكونات في تدفقات السائل تمتص في الغشاء ، تتسرب خلال الغشاء، وتتبخر إلي حالة البخار (لذا المصطلح المتبخر خارج الغشاء). هذا موضح في الشكل (١٩/١). المشار إليه كمتسرب يتم عندئذ تكثيفه. بسبب الأنواع المختلفة في خليط التغذية ذات ألفة مختلفة للغشاء ومعدل تسرب مختلف خلال الغشاء، فإن المكون أو التركيز المنخفض في التغذية يمكن أن يكون غني في النافذ والمتسرب (Permeate)، كذلك فإن مكونات النافذ يمكن أن تختلف كثيراً عن تلك للبخار الصاعد بعد عملية الاتزان للبخار الحر- السائل.

معاملات التركيز تتراوح من رقم فردي إلي ما يزيد عن ألف، طبقاً للمكونات والغشاء وظروف العملية.

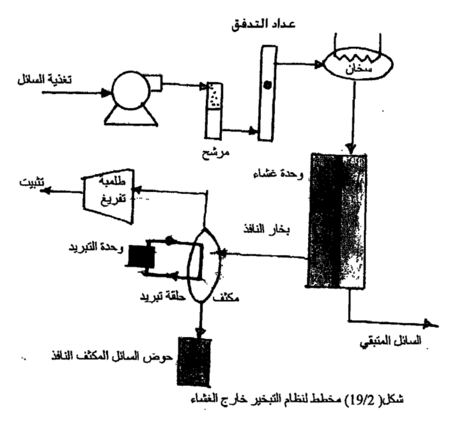


شكل(19/1) مخطط لتمثيل التبخير خارج الغشاء

عمليات التبخر خارج الغشاء استخدمت في الصناعات الكيميائية لتكسير خليط الماء/الكحول (الذى هو خليط ثابت درجة الغليان ، ولا تتغير نسبة تركيبه بالبخر (Azeotropic)، ولعمل الفصل المستهلك للطاقة عند استخدام التقطير.

لقد زاد الاهتمام نحو استخدام هذه التقنية لحل المشاكل البيئية. في كثير من الحالات، كميات قليلة من المركبات العضوية المتطايرة يجب إزالتها من كمية كبيرة من المياه. تقليدياً، المستخدم هو التجريد الهوائي (AirStripping) أو المعالجة بالكربون المنشط ولكن التجريد بالهواء معرض لحمل الهواء لتلك الملوثات (Fouling) ويحول مشكلة تلوث المياه إلي مشكلة تلوث الهواء ومعالجة الكربون المنشط تتطلب عملية إعادة تنشيط مكلفة وقد لا تكون مناسبة للملوثات العضوية المتطايرة التي يسهل استبدالها بسهولة بواسطة مركبات عضوية أخرى. المميزات العديدة للتبخر خارج الغشاء هو عدم وجود انبعاثات ضارة أو تكاليف تنشيط (يتم الإزالة المستمرة للكيماويات العضوية المتطايرة علي جانب التسرب)، والعملية تفيد من النظام المدمج وقلة تكاليف التشغيل. هذا بالإضافة إلي إعادة أو تدوير المواد العضوية المتطايرة، التي يتم استعادتها، فمثلاً، غشاء سيليكون بسمك ١٠٠ ميكرومتر (100-Mm) أستخدم لتركيز ١٠٠ جزء في المليون (٠,٠١ % بالوزن) لتدفقات (TCA-1.1.1Trichloroethane)

المائية إلي ما يزيد عن ١٠% بالوزن من (TCA) في المتسرب (Permeate) فـــي تلــك الحالات يتكون المتسرب من مجال (TCA)، ومجال الماء المشبع بـــ(TCA) بما يـــسمح بالتدوير والاستخدام السهل لـــ(TCA). مجال الماء المتسرب يتم عودته إلي تدفق التغذية للمعالجة التالية، نتيجة لذلك التدفقين الاثنين اللذان يتركان هذه العملية ســيكونا تــدفق (TCA) النقي وتدفق الماء الخالي من الكيماويات العضوية المتطايرة (VOC'S). مخطــط لجهاز التبخير خارج الغشاء موضح في الشكل (١٩/٢).



شكل (19/2) مخطط لنظام التبخير خارج الغشاء

في التبخير خارج الغشاء يكون أحياناً شكل الغشاء غير صحيح كما (Absorbent) الذى يصبح مشبعاً ويجب إعادة تنشيطه في دورة منفصلة، فـــي الواقـــع، التفريـــغ أو صرف الغاز (Gas Purge) علي جانب المسرب ينشط الغشاء باستمرار.

لذلك، فإن التبخير خارج الغشاء يمكن عمله كعملية مستمرة ومستقرة. مفهـــوم خاطئ آخر هو أن التبخير خارج الغشاء يكون عملية ترشيح. التبخير خارج الغشاء لا يستخدم لفصل الجسيمات من الماء، وبالأصح، فإنه يزيل المكونات المذابة من محلول السائل، كذلك نظراً لأن التبخير خارج الغشاء يكون ذو غشاء غير نفاذ فـــإن معظـــم

سائل التغذية يتدفق متجاوزًا الغشاء وليس خلاله. جزء صغير فقط من التغذية يتسرب خلال الغشاء . نتيجة لذلك، فإن أغشية التبخر خارج الغشاء لا تعاني من نفس مشاكل أوساخ مترسبة (Fouling). التى تؤثر علي مرشحات الغشاء التقليدية. في حالة حدوث أوساخ مترسبة في نظام التبخر خارج الغشاء فإنه يكون محتمل مثل مشكلة الإنسداد لمسار التدفق ليتجاوز الغشاء، وليس تراكم مواد الترسيبات علي سطح الغشاء.

اعتبارات التصميم:

عند التفكير في استخدام االتبخر خارج الغشاء لفصل المكونات في تدفقات السائل، فإنه يلزم تقييم عدة عمليات. العامل الهام هو الحالة المطلوبة وخواص السائل المعالج والمتسرب اللازم إنتاجه، الأسئلة التي يجب إجابتها بالنسبة لتلك السوائل تشمل:

- ما هي المكونات ومجال التركيزات في سائل التغذية؟
- ما هو الاستخدام المستهدف لسائل التغذية المعالج (التخلص ، إعادة الاستخدام، إعادة المعالجة)؟
- ما هو الاستخدام المستهدف النافذ أو المختزن (Permeate) (التخلص، إعادة الاستخدام، إعادة المعالجة)؟
- ما هي أدني خواص للسائل المعالج والنافذ الذى يجعل الاستخدام المستهدف ممكناً؟
- هل يوجد حل ممكن أكثر اعتدالاً من الناحية البيئية؟ مثلاً، إذا كانت النهاية للنافذ (المتسرب) الأصلي هي التخلص، ما هو تغير الخاصية ليسمح لتلك المادة بإعادة الاستخدام أو قبولها للإصلاح.

الأمر الآخر هو إذا كان التبخر خارج الغشاء يمكنه حقيقة فصل مكونات التغذية. التبخر خارج الغشاء يعمل جيداً عندما يكون المركب المطلوب إزالته له ضغط بخار عالي بالنسبة للمادة الخلفية وإذابة منخفضة في المادة الخلفية. بالنسبة للمحاليل المائية، يكون عموماً ثابت قانون هنري (Henry's Law Constant) الذى يحدد ما إذا كان المركب يمكن إزالته بطريقة مباشرة بواسطة التبخر خارج الغشاء، ثابت قانون هنري يمثل تقسيم المركبات العضوية في النظام المائي. فمثلاً، الميثانول النقي، (TCA) لهما ضغط بخار متشابه عند درجة حرارة الغرفة، ولكن نظراً لأن الميثانول شديد التوافق

مع الماء، فإن ثابت قانون هنري للميثانول يكون اقل كثيراً عنه لـــ(TCA). كذلك، مادة الغشاء الغروانية غير الأليفة للماء (Hydrophobic) مثل مطاط السيليكون سوف تفــضل المركب الأكثر غروانية، TCA. نتيجة لذلك، بينما أن معامل الفصل لمادة (TCA) مـــن الماء يمكن أن يكون في حدود ١٠٠، فإن معامل الفصل للميثانول من الماء يكون فـــي حدود ١٠ أو أقل . هذا لا يعني أن التبخر خارج الغشاء لا يمكن اســتخدامه لفــصل الميثانول – الماء، فقط أنه من الأسهل إ زالة (TCA) مـــن المـــاء. الجـــدول (١/ ١٩) يحتوي علي تقييم لقدرة التبخر خارج الغشاء لفصل المركبات العضوية من الماء. في التبخر خارج الغشاء فإن القانون العام ينطبق وهو كلما كانت المكونات غير متـــشابهة كلما كان من السهل فصلها.

جدول (١/١٩) معاملات الفصل لمختلف المركبات العضوية من الماء

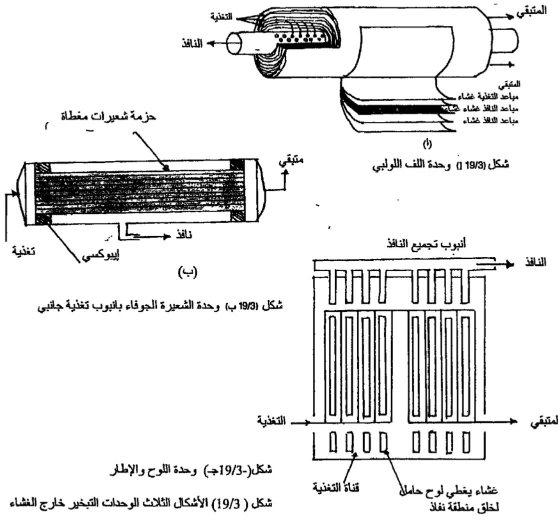
معامل الفصل النسبي	المركبات العضوية
أقل من ١٠٠	بنزين، تولوين، أكزايلين، تراي كلوروإيثان، فينيل كلورايد، تراي كلوروإيثيلين، كلوروفورم، ميثيلين كلورايد
من ١٠ إلي ١٠٠	إيثيل أسيتيت، بروبانول، بيوتانول، أسيتون، ميثيل إيثيل كيتون.
من ٥إلي ١٠	ميثانول، أيثانول، فينول، أسيتالدهايد.
صفر إلي ٥	حامض أسيتيك، إيثيلين جليكول، داى ميثايل فورمالدهايد.

لفصل المركبات العضوية من الماء، المستخدم عادة مطاط السيليكون.

(Silicone Rubber). للحالة العكسية، إزالة الماء من المجال العضوي المتاح هـــو أغشية بولي فينيل الكحول (PVA) وكذلك، الأغشية السيليلوزية فـــي وحـــدات التبخـــر خارج الغشاء. متغير آخر نحو اختبار مادة الغشاء هو ما إذا كان المستخدم هو الغشاء من طبقة واحدة أو من عدة طبقات. في الأغشية ذات الطبقة الواحدة يتكون الغشاء من مادة واحدة، بوليمر متجانس غير مسامي. ولسوء الحظ فإن مادة الغشاء ذات الإنتقائية المطلوبة قد يتطلب سمكاً كبيراً لتوصيل الخواص الطبيعية المطلوبـــة مثـــل ضـــغط الإندفاع (Burst Pressure) هذا السمك الكبير سوف يؤثر بالسلب علي مكـــون التـــدفق .(Flux)

في محاولة ، للحصول علي القوة الطبيعية الضرورية مع فوق تـدفق مناسـبة خلال الغشاء، فقد تم تطوير أغشية مركبة أو متعددة الطبقات. في هذه الحالة، يمكـن وضع طبقة من مطاط السيليكون الرقيق أعلا غشاء البولي بروبيلين الشبه مـسامي. بهذه الطريقة، يمكن ضبط سمك الطبقة النشطة مثل ميكرونات فردية إلي عدة مئـات من الميكرونات ، بما يسمح للمصمم الحصول علي أفضل تدفق/ إنتقائيـة لاسـتخدام معين.

نماذج التبخر خارج الغشاء التجارية توجد في ثلاثـة أشـكال، لكـل مميزاتـه وسلبياته. تلك الثلاثة هي اللف الحلزوني (Spiral-Wound)، الشعيرة الجوفـاء (Hollow Fibr)، والإطار واللوح (Plate and Frame). في أشكال اللف الحلزونـي يـتم دحرجـة غلاف من الغشاء المستوي أو مجموعة من الأغلفة في شكل اسطوانة كما هو موضح في الشكل (٣/ ١٩ أ). الغلاف يتكون من لوحين من الأغشية، ملحومين مـن ثلاثـة أطراف، داخل الغلاف يكون جانب التسرب أو المحترق، فاصـل مباعـدة (Spacer) الرقيق المسامي داخل الغلاف يحافظ علي الانفصال بـين كلاالـصفحتين (2Sheets). الطرف المفتوح للغلاف يتم لحامه مع أنبوب، الذى يتم استخدام التفريغ عنده. مباعـدة أخرى يتم وضعها علي قمة الغلاف قبل دحرجته (Rolled)، حيث يتم خلق مسار التدفق لسائل التغذية، مباعد التغذية هذا يسبب اضطراب بسبب تموج مسار التدفق الذى يعمل علي اضطراب الطبقة الخارجية للسائل بما يعزز معدل انتقال كتلة جانب السائل. بهذه الطريقة يمكن احتجاز (Housing) مساحة غشاء معقولة في نسق (Module) مناسب.



شكل (19/3 أ) وحدة اللف اللولبي

شكل (19/3 ب) وحدة الشعيرة الجوفاء بأنبوب تغذية جانبي

شكل(-19/3-ج) وحدة اللوح والإطار

شكل (19/3) الأشكال الثلاث الوحدات التبخير خارج الغشاء

أحد السلبيات هو طول مسار المتخلل أو النافذ (Permeate). الجزئ الذى يـدخل غلاف النافذ بعيداً من مصدر التفريغ يجب أن تلتف حلزونياً في الداخل عـدة أقـدام. طبقاً لطول المسار، تصميم آلة المباعد (Spacer) وتدفق النافذ (Permeate Flux)، فإنـه يمكن ملاقاة انخفاض كبير في الضغط في جانب النافذ.

في الشكل الثاني، يتم تجميع حزم من أنابيب البوليمر صغيرة القطر لخلق وحدة مفرغة من الشعيرات مثل المبادل الحرارى من الغلاف والأنبوب شكل (١٩/٣-ب).

تلك الوحدات (Modules) يمكن أن تكون مشكلة لتدفق السائل علي جانب الأنبوب (داخل الشعيرات الجوفاء) والتفريغ علي جانب الغـلاف أو العكـس صـحيح. تلـك الأنابيب ذات قطر فى حدود ١٠٠ ميكرون.

نتيجة لذلك، فإن لها مساحة سطحية كبيرة نسبة إلي الحجم، هـذا يجعـل مـن الممكن انشاء وحدات مدمجة ذات مساحات سطحية عالية.

الشكل الثالث، اللوح والإطار هو مجرد وضع ألواح مستوية من الغـشاء بـين آلات المباعدة للتغذية (Feed Spacers) وآلات المباعدة للنافذ (Permeate). قنوات التغذية والنافذ تكون معزولة عن بعضها البعض باستخدام أغشية مستوية والإطارات القويـة شكل (١٩/٣-جـ). وحدة اللوح والإطار الواحدة يمكن اسـتخدامها لاختبـار أغـشية مختلفة بواسطة مقايضة أفرخ الغشاء المستوية. كذلك فإنه يـسمح باسـتخدام مـواد الغشاء، الذى لا يمكن إنتاجها تقليديًا كشعيرات جوفاء أو عناصر اللف الحلزوني، أحد السلبيات هي أن نسبة مساحة الغشاء إلي حجم الوحدة يكون منخفضاً مقارنة بنمـاذج اللف الحلزوني أو الشعيرة الجوفاء السلبية الثانية هي التكلفة العالية لإنشاء الإطار.

لأى من تلك النماذج الثلاثة، فإن متغيرات العملية الطبيعية ذات الـتأثير علـي أداء النظام وأغلبها هو درجة حرارة السائل، مستوي تفريغ النافذ، معدل تدفق السائل. تعيين أفضل نقاط العقد (Set Points) لتلك المتغيرات يتطلب تفهم عمليات حدود المعدل وكذلك مكونات المنتج المطلوبة. كما تم توضيحه سابقاً، إزالة المركبـات العـضوية المتطايرة (VOC's) من المياه يكون عادة محدوداً بواسطة مقاومة الانتقال لطبقة التماس للسائل والكتلة. في هذه الحالة، زيادة درجة الحرارة سـوف يعـزز تـدفق المركـب العضوي المتطاير خلال معامل تسرب أعلا، ولكن سوف يزيد كذلك تدفق الماء بسبب تأثير درجة الحرارة علي ضغط بخار الماء، النتيجة هو تحسن متواضع في معـدلات الإزالة للكيماويات العضوية المتطايرة ولكن النافذ مخفف أكثر(محتوي ميـاه أعـلا). زيادة معدل تدفق السائل سوف لا تغير كثيراً تدفق الماء في هذه الحالة، ولكن سـوف تزيد معاملات الانتقال لكتلة المركب العضوي المتطاير في طبقة التخوم (التدفق الأعلا ينتج عنه زيادة تركيز المتبقي من المادة العضوية المتطايرة).

الفصــــل العشرون

المعالجة بالأوزون

Ozonation





١. مقدمة:

١. إنتاج الأوزون وكيفية استخدامه:

يتم إنتاج الأوزون عند إحداث جهد (فولت) عالي عبر فجوة تفريغ في وجـود الأكسجين، أو الغاز المحتوي علي الأكسجين. الميزة الرئيسية للأوزون هو أنه يمكـن توليده في الموقع من الهواء أو الأكسجين واستخدامه في الحال وهذا يجنـب مـشاكل التخزين والتداول التي عادة ما تصاحب المؤكسدات التقليدية.

خلال السنين القليلة الماضية، تم تصميم معظم نظم الأوزون الجديدة لاسـتخدام الأكسجين كغاز حامل (Carrier Gas). غاز الأكسجين الحامل ينتج عنه مولدات أوزون ومعدة إضافية أصغر للمكافئ من كمية مولدات الأوزون باسـتخدام الهـواء الحامـل للغاز. بالإضافة إلي أن المساحة المطلوبة لنظام تحضير الهواء يتم الإستغناء عنهـا. زيادة كفاءة إنتاج الأوزون وكذلك زيادة كفاءة انتقال الغاز (انخفاض نسب الغاز إلـي السائل) تعتبر مميزات إضافية نحو استخدام الأكسجين كغاز حامل.

الأوزون يستخدم كغاز في المجال العادى للتركيزات كالآتي:

الغاز الحامل	نسبة الأوزون بالوزن O3%	جرام /م^3	رطل/ قدم مكعب
الهواء	١-٣	١٢-٣٦	٠,٠٠٠٧٤-٠,٠٠٢٢
الأكسجين	٥-١٠	٦٠-١٢٠	٠,٠٠٣٧-٠,٠٠٧٤

استخدامات الأوزون في الماء، مياه الصرف، الهواء:

استخدم الاوزون لمدة تزيد عن ٨٥ عامًا، أساساً في تطهير مياه الشرب المنزلي، أول محطة لمعالجة المياه بالأوزون أنشئت منذ ٥٠ عاماً في الولايات المتحدة لإزالـة اللون، الرائحة والمذاق. حالياً، يوجد ما يزيد عن ١٢٠٠ محطة مياه مستخدمة الأوزون للتطهير وإزالة اللون والمذاق، وكذلك حوالى ٦٠ محطة لمعالجة مياه الـصرف فـي

جميع أنحاء العالم.بالإضافة إلي أن نظم الأوزون زائد الأشعة فوق البنفسجية و/أو الكربون المنشط لمنع تكوين التراي هالوميثان وإزالة المركبات العضوية المهلجنة من مياه الشرب تعمل في كثير من دول العالم.

قوة الأكسدة للأوزون تعني أنه يمكنه التفاعل سريعاً مع عدد كبير من المركبات العضوية ويمكنه تدمير وقتل البكتريا والفيروسات، والعديد من الطفيليات.

نظم الأوزون لمقاومة اللون والرائحة استخدمت أساساً لمعالجة كبريتيد الهيدروجين (H_2S) والكحولات الكبريتية (Mercaptans) من محطات معالجة المياه المنزلية والصناعية، معظم الرائحة تكون من المركبات العضوية، الكثير منها يكون قابلاً للأكسدة تحت الظروف المحكمة. الأوزون يمكن إمداده مباشرة إلي تدفقات الغاز (الاكسدة الجافة) إذا تم عمل الخلط الكافي (الأوزون مع جزيئات الرائحة) وزمن التفاعل (يزيد عن خمسة ثوان). نظم الأكسدة الرطبة تجمع الأوزون مع أجهزة غسيل الغاز (Scrubbers)، باستخدام الضبط للرقم الهيدروجيني (pH) الحامضي و/أو القلوي.

لإزالة العديد من الروائح العضوية . معدة الرصد أو التحكم تستخدم للإحساس بوجود الأوزون في الغاز المعالج أو للضبط الآلي للأوزون الداخل إلي النظام. كثيراً من النظم تستخدم الحرارة، غرفة العامل الوسيط، أو الكربون كمعالجة نهائية للغاز العادم لتأكيد عدم وجود أوزون يتم صرفه في البيئة.

- **التفاعلات العضوية أو غير العضوية:**

بعض معالجات الأكسدة الكيماوية المستخدمة للأوزون هي تلك لتحلل السيانيد، الفينول، الأحماض العضوية، الكريزول، الإكزايلول، الألدهايدز، الميركيتينز (Mercaptans أى الكحولات الكبريتية)، كبريتيد الهيدروجين ، النيترايد (Nitride)، الحديد والمنجنيز. العديد من الصناعات الدوائية والكيماوية تستخدم الأوزون لأكسدة المواد العضوية بهدف إنتاج منتجات جديدة.

الأكسدة الكاملة للملوثات العضوية إلي غاز النيتروجين وثاني اكسيد الكربون يمكن الحصول عليها مع بعض المركبات عند استخدام الجرعات الكافية من الأوزون والوقت الكافي للتفاعل، ولكن، معظم المركبات تكون مركبات وسيطة في بعض الحالات ويصعب أكسدتها، ولذلك بسبب تعقيدات المخلفات العضوية الخطرة فإنه يمكن عمل اختبارات الجدوي المعملية أو الريادية وذلك قبل تصميم وحدة الأكسدة بالأوزون.

الأوزون، الأشعة فوق البنفسجية، ثاني أكسيد الهيدروجين تم استخدامهم لتدمير مياه الصرف الصناعي المحتوية علي مواد عضوية، أروماتية، أليفاتية، ومركبات

عضوية مكلورة، (Aliphatic Amines)، Alcohols ,Ketones. باستخدام الأوزون والأشعة فوق البنفسجية (UV) تم إزالة السمية بنسبة تزيد عن ٩٩% لأربع أنواع من المبيدات (and Malathion, PCB, PCP, DDT). تحلل الأوزون المائي ينتج شق الأيدروكسيد الذى يتفاعل مع المواد العضوية وغير العضوية المذابة، الأوزون يتفاعل سريعاً مع المواد العضوية القابلة للأكسدة مثل الحديدوز، كبريتيد الهيدروجين، الأيودايد، وأيونات النيتريت (Nitrite). بعض المواد العضوية تتفاعل تحت ظروف معدلة (مثل ضبط الرقم الهيدروجيني) أو عند معدلات بطيئة (المنجنيز). نظرياً يلزم من ٠,٤ و ٢,٢ ملجرام O_3 للتفاعل مع ١ ملجرام من الحديد والمنجنيز علي التوالي. النظم المصممة لمعالجة تلك المعادن عادة تستخدم ٠,٩،٠,٥ ملجرام أوزون لكل واحد ملجرام من المعدن علي التوالي.

٢. تكنولوجيا الاوزون:

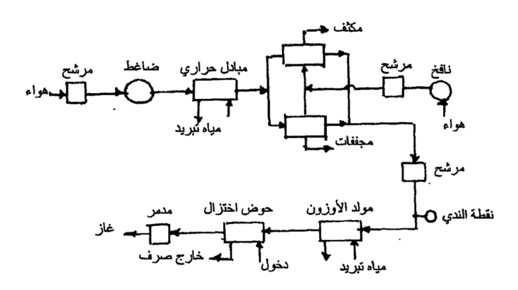
أ. جهد الأكسدة:

الأوزون غاز غير مستقر نسبياً يتكون من ثلاث ذرات لكل جزئ (O_3) وهو واحد من أقوي عوامل الأكسدة المعروفة. يمكن استبداله بالمؤكسدات التقليدية مثل الكلور، ثاني أكسيد الهيدروجين، برمنجنات البوتاسيوم. قوة الأكسدة النسبية للأوزون، حامض الهيبوكلورايس، والكلور هي ٢,٠٧ ، ١,٥ ، ١,٤ ، ٧ علي التوالي. تلك المؤكسدات تم استخدامها لمعالجة كلا من الملوثات العضوية وغير العضوية الخطره.

معدة إنتاج الأوزون:

مولدات الأوزون أساساً كفاءتها ضعيفة نظراً لأن معظم الطاقة تفقد في شكل حرارة، ضوء، وصوت. التبريد غير الكفؤ والهواء الرطب يعتبر ضاراً لتوليد الأوزون وهو كذلك عدواني علي المعدة. الشكل (١/ ٢٠) يوضح مراحل عملية توليد الأوزون.

يتم ترشيح الهواء المسحوب وتجفيفه إلي نقطة الندي إلي ما لايقل عن –٤,٥°م (–٥٠° فهرنهيت). أحد المجففات يتجدد (٤ إلي ٨ ساعة) بينما مجفف الهواء الثاني يكون في التشغيل. يتم ترشيح الهواء ثانياً إلي أقل من واحد ميكرومتر قبل الدخول إلي مولد الأوزون. الهواء لتجديد المجفف يتم كذلك ترشيحه. الأكسجين الذى تتم تغذيته مباشرة إلي مولد الأوزون يوفر الحاجة إلي نظام إعداد الهواء. يمكن استخدام الإمداد بالأكسجين في شكل الأكسجين السائل أو باستخدام ماص الضغط المتأرجح (Pressure Swing Absorber).



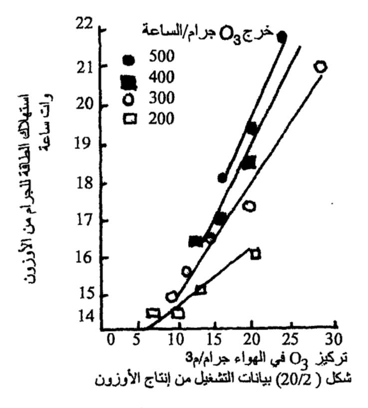
شكل(20/1) نظام إنتاج الأوزون

العلاقة بين متطلبات الطاقة إلي إنتاج الأوزون وتركيزه:

الشكل (٢٠/٢) يوضح البيانات التي تم الحصول عليها لجهاز إنتاج الأوزون (Azonator) مصمم لتوليد ٤٨٠ جرام/الساعة عند تركيز ١,٥ % بالوزن متطلبات الطاقة تزداد مع زيادة التركيز لإنتاج معين من الأوزون، أو أن التركيز يظل ثابتاً ويزداد إنتاج الأوزون. التغير في تلك البدائل يتم الحصول عليها بالتغيرات في تدفق الغاز أو استخدام الطاقة. إنتاج الأوزون في حالة التغذية بغاز الأكسجين يعادل تقريباً أكثر من الضعف في حالة التغذية بالهواء عند نفس الطاقة وتدفق الغاز. متطلبات الطاقة لتوليد الأكسجين يجب أن تؤخذ في الاعتبار عند مقارنة تكاليف التشغيل. تقريباً من ١٦ إلي ١٩ وات ساعة/الجرام (من ٧,٣-٨,٦ كيلوات ساعة/الرطل) يلزم لتوليد الأوزون (متوسط الطاقة بما فيها تجفيف الهواء) من تغذية الهواء. بالمثل يلزم حوالى ٨ وات ساعة /جرام (٣,٦ كيلوات ساعة/الرطل) لتوليد الأوزون عند تركيز ١٠ % بالوزن باستخدام الأكسجين السائل كغاز حامل.

نظم حقن وخلط الاوزون:

كفاءة استخدام أوانتقال الأوزون تتحدد بعدد من العوامل مثل خصائص مياه الصرف، الحركية (Kinetics)، الرقم الهيدروجيني pH، درجة الحرارة. الكفاءة العالية يتم الحصول عليها مع مفاعلات من نوع انتقال المادة، نسب منخفضة بين الغاز إلي السائل (الموصي به أقل من واحد) تركيزات الأوزون العالية، وصغر حجم الفقاعات، الذى ينتج عنه زيادة المساحة السطحية لحجم معين من الغاز.



شكل (20/2) بيانات التشغيل من إنتاج الأوزون

استخدام الناشرات النوع المثقب (من السيراميك أو من الصلب المقاوم) في الخزانات عند أعماق من ٣ إلي ٦ متر (١٠ إلي ٢٠ قدم) مع تدفق معاكس هي أفضل تقنية لحقن الأوزون. الخزانات الأكثر عمقاً من الطبيعي أنها تزيد من انتقال الأوزون. الحاقنات من النوع التربيني توفر زيادة في سرعة انتقال الأوزون بسبب زيادة الاضطراب وعموماً تتطلب خزانات أصغر (عمق أقل) ولكن زيادة في طاقة التشغيل. الأعمدة المحشوة (Packed Columns) أنابيب الفنشوري، وتجهيزات أخرى تم استخدامهما. لمعالجة الغازات الخارجة الحاملة للأوزون الزائد تم استخدام درجة الحرارة العالية، واستخدام المحفزات أو مجموعهما معاً.

اعتبارات الأمان:

عند التركيزات العالية يكون غاز الأوزون ساماً. نظراً لأن الأوزون يتم توليده في الموقع ويستخدم في الحال، فإن الامداد بالأوزون يمكن إيقافه بتحويل الطاقة الكهربية.

التعرض لتركيزات الأوزون من ١ إلي ٧٥ جزء في المليون بالحجم لمدة عشرة دقائق يعتبر غير ضار، عند هذه المرحلة من التركيز، معظم الناس سوف تبدأ الشعور بالحساسية في الجيوب الأنفية، بما يوفر التحذير نحو المستوي المنخفض للسمية. أجهزة التحذير بالأوزون التي تعطي الإنذارات متاحة وتستخدم مع معظم إنتاج الأوزون.

المميزات والعيوب:

بعض مميزات استخدام الأوزون تشمل:

- التوليد في الموقع من الهواء أو الأكسجين، يستخدم في الحال بدون تخزين أو تداول للمؤكسدات القوية، توقف التوليد بإيقاف الطاقة، يحتاج إلي صيانة قليلة.
- مؤكسد قوي جداً، يتفاعل مع العديد من المواد العضوية، يتفاعل مع المواد غير العضوية بما فيها المعادن، لا يكون مواد عضوية مكلورة، المتبقي يتفاعل مع المكونات أو يتحول ثانياً إلي الأكسجين، قصر زمن التفاعل في حالة الخلط الجيد،(مساحة صغيرة للعملية)، معدل منخفض للجرعة مقارنة بالمؤكسدات الأخرى، تجعل بعض المواد العضوية المنيعة أكثر قابلية للتحلل البيولوجي.
- درجة الحرارة والرقم الهيدروجيني أقل تأثيرًا مقارنة بالمؤكسدات الأخرى، السائل المعالج يكون غنياً بالأكسجين.

بعض العيوب:

- تكلفة رأسمالية أعلا مقارنة بنظم المؤكسد الآخر، تكلفة التشغيل تعتمد علي تكلفة الطاقة الكهربية.
- لا يعمل علي تحلل المواد العضوية المكلورة ذات الوزن الجزيئ المنخفض، ويجب معالجة الغاز العادم في حالة وجود الأوزون.
- المؤكسد المتبقي (الاوزون) أساساً غير موجود.

مواد الإنشاء:

يجب الأداء الهندسي الجيد عند تصميم نظم الأوزون. الأجزاء التي لا تلتصق بالأوزون يجب أن تصمم طبقاً للمعايير العادية. مولدات الأوزون ومواسير الخروج تصنع من الصلب المقاوم، رغم أن بعض الأجزاء يمكن أن يصنع من (PVC) النوع (II) وذلك فقط في حالة نظام التغذية بالهواء. مواد العزل الكهربي يتم صنعها عادة من الزجاج عالي العزل والأقطاب تكون من سبائك الصلب المقاوم أو من سبائك الألومنيوم. اللحامات يمكن أن تكون من التيفلون والايثيلين بولي بروبيلين أو مطاط السيليكون. عادة تصنع أوعية التفاعل من الصلب المقاوم، الخرسانة، الصوف الزجاجي أو (pVC). بعض المواد التي يجب تجنبها تشمل المطاط الطبيعي، نوع PVC(II)، النحاس، النحاس الأصفر (Brass) ، البرونز، الصلب المجلفن.

الضغط، درجة الحرارة، نقطة الندي:

بيانات التصميم الآتية تزيد من إنتاج وتوليد الأوزون:

- الغاز الداخل يكون شديد الجفاف− ٤,٥°م (−٥٠° فهرنهيت) نقطةندي، أو أكسجين.
- الغاز الداخل يكون عند درجة حرارة منخفضة ٤° (٤٠° فهرنهيت).

- تدفق كافي لمياه التبريد. ٢ لتر / جرام أوزون) (٢٤٠ جالون علي الرطل للأوزون) عند ١٦ م°(٦٠ °فهرنهيت) أو أقل.
- مادة ذات مقاومة كهربية عالية ذات أدني سمك للجدار.
- نسبة حرجة لعرض فتحة التصريف مع الضغط.
- جهد عالي وتردد عالي.

التأثيرات البيئية:

الهواء:

كل نظم الأوزون يجب أن تشمل نظام التدمير للأوزون وذلك لمنع الأوزون الزائد من الوصول إلي البيئة من النظم الهوائية المصممة لمقاومة الرائحة يجب أن توفر الأوزون الكافي ليتفاعل مع الملوث وكذلك الخلط المضطرب ووقت التفاعل الكافي. التركيز الزائد من الأوزون المتصرف إلي البيئة يكون عدوانياً للمكونات الكهربية والمعادن وهو مدمر لأوراق النباتات.

الماء والمتبقيات:

الأوزون يتفاعل مع معظم المواد القابلة للأكسدة في النظم المائية، لذلك فإن الجرعة الزائدة قليلاً من الأوزون يتم حقنها في النظم المائية لتوفير المتبقي من الأوزون. في حالة زيادة الأوزون المضاف فإن الغاز الخارج من المفاعل سوف يحتوي علي الأوزون، الاوزون المتبقي الذى لم يتفاعل سوف يتحول ثانياً إلي الأكسجين في فترة زمنية صغيرة.

دراسات حالة:

أ. تدمير السيانيد:

الأوزون مؤكسد أقوي من الكلور، جزئين أو ثلاثة من الأوزون فقط تلزم للأكسدة السريعة لجزء واحد من السيانيد، الأوزون يتم توليده في الموقع من الهواء أو من الأكسجين ويستخدم في الحال. هذا التدمير السريع للسيانيد بواسطة الأوزون أظهر أن هناك تفاعلا آخر بطئ وهو أكسدة السيانيت (Cyanate) إلي البيكربونات، الأمونيا، النيتروجين، الأكسجين.

نسب الأوزون إلي السيانيد ومعدلات التفاعل سوف تتغير مع تغير تركيز السيانيد وكذلك الاختلافات في كميات المعدن (النحاس ، الحديد، الكادميوم، الزنك) الموجود في مخلفات الطلاء المعدني. العوامل الأخرى ذات التأثير علي معدل التفاعل هي الرقم الهيدروجيني، درجة الحرارة ، وتركيز الأوزون.

الفرق بين السيانيد الحر والسيانيد الكلي بعد المعالجة بالأوزون يمكن أن يكـــون له علاقة إلي وجود المعقد من المعادن الثقيلة، بعد أكسدة السيانيد الحر فـــإن الحقــن الإضافي للأوزون يؤكسد السيانيت (Cyanates) ويرسب المعادن الثقيلة، الترسيب و/أو الترشيح يمكنه إزالة الكمية النهائية من إجمالي السيانيد وخفض تركيـــزات المعـــادن الثقيلة في السائل المعالج.

ب. مياه صرف الصناعات النسيجية:

نظراً لاحتوائها علي العديد من الصبغات العضوية والإضافات الكيماوية، فـــإن مياه صرف صبغات النسيج تكون معقدة جداً ويصعب معالجتهـــا وتـــشمل عمليـــات المعالجة لمياه صرف النسيج، العمليات البيولوجية، الترسيب، الترويـــب، الكيمـــاوي، والتزغيب بالملمرات، الكربون المنشط، وحديثاً الأوزون. واحد أو أكثـــر مـــن تلـــك العمليات يمكن استخدامه لمعالجة مياه صرف الصناعات النسيجية. اختيـــار العمليـــة يتوقف علي نوع وتركيز مخلفات الصبغة وكذلك نوعية مياه الصرف المقرر صرفها طبقاً لمعايير الصرف. الأوزون مع ثاني أكسيد الهيدروجين أو الأشعة فوق البنفسجية استخدام لإزالة اللون من مياه الصرف يجب استخدام تجارب معملية أو زيادة لتعيـــين كفاءة وجدوي المعالج.

تم إقامة وحدة ريادية متحركة لمعالجة مياه صرف المنسوجات في عدة مصانع. في أحد المصانع استخدم الترويب الكيماوى للحصول علي درجات مختلفة من نوعيـــة المنتج. من المعتم إلى البللوري الرائق. الهدف كان إعادة التدوير وليس الصرف لمياه الصرف. تم عمل عشرون اختبار مع ثمانية أنواع مختلفة من الصبغات وإعاقة التدوير لمياه الصرف بنسبة ١٠٠%. الأوزون كان المعالجة الوحيدة. تم إضافة المـــاء النقـــي لتعويض البخر لنظام المياه الحلقي المغلق، تم خفض الكيماويات المضافة خلال تغيـــر مرحلة الصباغة بنسبة ٧٥%. تم توفير الطاقة نتيجة لمعالجة المياه وعودتها إلي النظام عند ٦٠ إلي ٦٦°م(١٤٠ إلي ١٥٠° فهرنهيت) بينما الامداد بالمياه العذبة كان عند ٢٠°م (٦٨° فهرنهيت). المنتجات التى تم صباغتها كانت مقبولة.

الفصـــل الحادي والعشرون

التبخـــير

Evaporation



١. مقدمة:

أستخدم التبخير لمدة طويلة كعملية صناعية للعديد من المنتجات في مجال الصناعات الكيميائية. بالإضافة إلي أنه يستخدم لمعالجة المخلفات الخطره مثل السوائل المشعة والحمأة، ومخلفات الطلاء المعدني والمخلفات العضوية وغير العضوية الأخرى، في الصناعات المنتجة أحجام كبيرة من المخلفات السائلة المائية ذات محتويات خطره مخففة ، فإن التبخير يمكن استخدامه لتركيز تدفقات المخلفات للمعالجة الإضافية أو النقل خارج الموقع. لهذا السبب فإن العديد من المناقشات التى تتعامل مع التبخير كعملية تركيز التى تستخدم أساساً لخفض حجم المخلفات السائلة سيتم تناولها. المذيب هو الماء والمذاب هو المادة الصلبة العضوية أو غير العضوية ذات ضغط بخار منخفض جداً عند درجات حرارة المبخر.

إذا كانت المخلفات الخطرة السائلة المائية تحتوى مكونات عضوية متوسطة التطاير، فإن المعالجة بعد التبخير قد تكون مطلوبة لفصل تلك المواد العضوية من المجال المائي. التخلص النهائي للمتبقي المركز يكون مطلوباً كذلك.

المميزات الرئيسية للتبخير كتقنية لمعالجة المخلفات هي ارتفاع التكلفة الرأسمالية وتكلفة التشغيل إلي متطلبات الطاقة العالية. من بين مشاكل التشغيل الهامة هو تراكم الأملاح علي أسطح المبادلات الحرارية، حدوث الرغاوي والزبد، تحلل المواد الصلبة.

الاستخدام للمخلفات الخطرة:

استخدام تكنولوجيا التبخير لمعالجة المخلفات الخطره يكون محدوداً طبقاً لطبيعة الكثير من المخلفات الخطره وطبقاً لقيود التصميم للمبخر. اختيار التصميم يتوقف علي السائل المطلوب تبخيره. هنا يعني أن تدفق المخلفات يجب أن يتم توصيفه كاملاً وأن يكون له طبيعة متجانسة نسبياً. ولكن، يستخدم التبخير في معالجة المخلفات، حيث

المعدة المستخدمة تكون مرنة ويمكنها تداول المخلفات أشكال مختلفة. السائلة المائية، غير المائية، الردغة، الحمأة ، والقار. يستخدم التبخير عادة كطريقة معالجة مسبقة لخفض كميات المادة للمعالجة النهائية، وتستخدم كذلك في حالات حيث لا توجد طريقة أخرى للمعالجة يمكن استخدامها. كما في حالة تركيز (trinitrotoluene) للحرق بعد ذلك. بالإضافة إلي استخدامها في الصناعة، فإنها تستخدم كذلك في عمليات عديدة لمعالجة المخلفات الخطره او للتخلص منها.

أفضل تقنية تبخير مؤثرة لمعالجة المخلفات الخطره هي التبخير الشمسي. لقد استخدم التبخير الشمسي في تداول المخلفات الخطره وخاصة المبيدات ومخلفات الفلورميدات. استخدام التبخير الشمسي له مميزات عديدة. فهو يحافظ علي الطاقة والموارد، الاستثمارات الرأسمالية قليلة، يمكن معالجة تدفقات المخلفات غير المتجانسة، وتسبب أدني انطلاق للملوثات في الجو. ولكنها لها العديد من السلبيات فهي تعتمد عموماً علي الظروف المناخية (الرطوبة ، الترسيبات، سرعة الرياح، كثافة الاشعاع الشمسي)، تتطلب استخدام مساحة كبيرة من الأرض، العامل الهام الذى يجب أن يؤخذ في الاعتبار هو معدل الترسيب مقابل معدل البخر وخاصة في دول الشمال.

المبخرات يمكن استخدامها لمعالجة السوائل ذات الأساسي المائي من أى عملية صناعية. كذلك تستخدم المبخرات لخفض حجم مياه الصرف من عمليات معالجة أخرى مثل مجدد التبادل الأيوني، التناضح العكسي، مركزات الترشيح الفائق.

عملية التبخير:

التبخير يعرف بانه تحويل السائل إلي بخار. تحديداً يتضمن تبخير السائل من المحلول أو الردغة (Slurry). الغرض من التبخير هو لتركيز المحلول الذى يتكون من (١) المذيب المتطاير (٢) المذاب غير المتطاير، ويتم التبخير بدفع المذيب كبخار. المتبقي ليس كما في حالة التجفيف يكون صلباً، فإن المتبقي المنتج بواسطة التبخير يكون عادة سائل أكثر لزوجة، التبخير يختلف عن التقطير في أنه لا توجد محاولة لتجزئه البخار (fractionate Vapor).

كل النظم في التبخير تتطلب انتقال الحرارة الكافية إلي السائل لتبخير المذيب المتطاير. كمية الحرارة المطلوبة لتسبب الانتقال تسمي الحرارة الكامنة للتبخير (Latent Heat of Vaporization).

العملية المستخدمة عموماً في التبخير تسمي إنتقال حرارة الغليان (Boiling Heat Transfer) التبخير الوميضي (Flash Evaporation).

المستخدم عادة هو انتقال حرارة الغليان. هنا يتحول السائل إلي بخار علي سطح جسم المبخر بواسطة البخار المتكثف أو مصدر حرارة أخر . يحدث التبخير الوميضي نتيجة التدفق إلي منطقة حيث يكون الضغط أقل من ضغط تشبع البخار للسائل. في هذه الحالة، الحرارة المطلوبة للتبخير تأتي من الحرارة المحسوسة المتكلفة خلال تبريد السائل. التبخير الوميضي يتم في وعاء مقفل.

أنواع المبخرات:

مهمة المبخر هي (١) توفير وسيلة انتقال الحرارة إلي السائل (٢) السماح بحدوث عملية التبخير. عملية التبخير تم تنفيذها تجارياً بالعديد من التصميمات. الأنواع الثلاثة المستخدمة عادة هي مبخرات الطبقة الصاعدة (Rising- Film)، الطبقة الهابطة (Falling Film)، التدوير عنوة (Forced-Circulation) النوع الأول والثاني يعتمد علي انتقال حرارة الغليان، والأخير يعتمد علي التبخير عنوة.

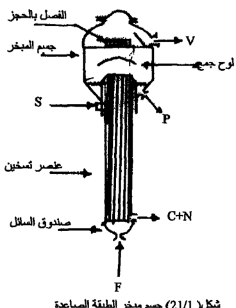
مبخر الطبقة الصاعدة:

في مبخر الطبقة الصاعدة، يتم تبخير طبقة من السائل عند مرورها إلي أعلا في طبقة علي داخل الأنابيب الساخنة. السائل يدخل قاع الأنابيب، عادة عند أقل من نقطة الغليان. مع بدء السائل في الغليان، يتم توليد البخار ويتحرك إلي أعلا، حاملاً السائل معه، بما ينتج عنه طبقة التدفق إلي أعلا (الطبقة الصاعدة) علي داخل الأنابيب.

يتم وضع لوح العاكس فوق الأنابيب لتوفير الفصل الأولي للبخار والسائل الخارج من الأنابيب. البخار يدخل إلي خزان مثبت فوق عنصر تسخين، حيث يحدث له فصل بالحجز الإضافي. يتم تجميع السائل في فراغ حلقي عند الطرف السفلي لجسم البخار والتدفق نحو الوعاء التالي في تسلسل الأداء للمبخر.

يتم مرور البخار خلال المبادل الحراري، الذى يوفر الحرارة للأنابيب في وعاء المبخر التالي.

الأجزاء الرئيسية لجسم مبخر الطبقة الصاعدة هي عنصر التسخين، جسم البخار، صندوق السائل، ولوح العاكس. نموذج لهذا الشكل بالشكل (٢١/١).



شكل(21/1) جسم مبخر الطبقة الصاعدة

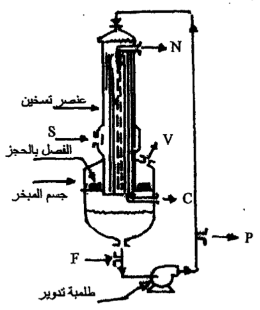
مبخر الطبقة الهابطة:

في مبخر الطبقة الهابطة، يتم تبخير طبقة السائل مع تدفقه إلي أسفل علي داخل الأنابيب الساخنة أو خارج الألواح الساخنة. يتم ضخ السائل إلي أعلا عنصر التسخين، حيث يتم انتشاره إلي طبقة علي سطح عنصر التسخين. مع تدفق السائل إلي أسفل يتم تسخينه إلي الغليان (إن لم يكن عند نقطة الغليان) وطرد البخار.

تصميم اللوح يستخدم الألواح الجوفاء المكونة من لوحين من المعدن لعمل سطح التسخين. الألواح تنظم إلي شكل الحزمة لتكوين عنصر التسخين البخار يتدفق خلال داخل الألواح خلال ماسورة تجميع. إزالة المتكثف و البخار يكون كذلك خلال مواسير التجميع (Headers). يتم استمرار تدوير السائل إلي أعلا عنصر التسخين وتوزيعه في طبقة علي خارج الألواح الرأسية. طبقة السائل تتدفق بالجاذبية إلي أسفل خارج الألواح الساخنة ثم إلي داخل الخزان عند قاع جسم البخار. البخار المنتج يتدفق إلي خارج القمة خلال وحدة الحجز و الفصل.

في حالة التصميم الأنبوبي فإنه يوجد تدفق مستمر للسائل و البخار إلي اسفل داخل الانابيب الساخنة، يتم التدوير المستمر للسائل بواسطة مضخة من قاع الأنابيب إلي أعلا. هذا أيضًا يحافظ علي البخار المتولد في الأنابيب تحت الضغط، بما يؤكد تدفقه إلي أسفل. الخزان المركب علي الطرف السفلي لعنصر التسخين يوفر الفصل

لخليط البخار – السائل. الفصل الأولي يتم بغسيل البخار مع تدفقه خلال ستارة السائل عند قاع الأنابيب وأداء الطرد المركزي مع تحول البخار ١٨٠° ليتدفق خارج الجزء العلوي لجسم البخار شكل (٢١/٢).



شكل (21/2) جسم مبخر الطبقة الهابطة

مبخر التدوير عنوة: Forced Circulation Evoporator

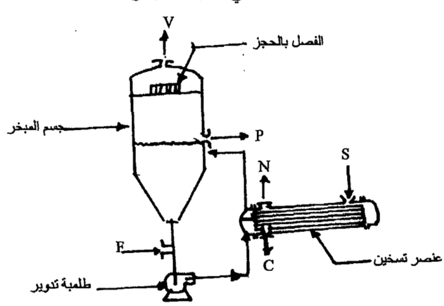
في مبخر التدوير عنوة، يتم تبخير السائل بالتبخير الوميضي الناتج من زيادة الحرارة المنتجة بالتدفق خلال الأنابيب الساخنة. يتم التدوير للسائل باستمرار من المستقبل خلال عنصر التسخين الأنبوبي ثم العودة إلي الخزان بواسطة طلمبة. يتم المحافظة علي استمرار الضغط الكافي خلال السخان ليسمح بتسخين السائل بدون غليان في الأنابيب. يحدث التبخير الوميضي (التبخير) عند إعادة دخول السائل إلي الخزان، والذى يعمل عند ضغط أقل قليلاً من ضغط بخار التشبع للسائل العائد.

الأجزاء الرئيسية لمبخر التدوير عنوة هي عنصر التسخين، جسم البخار، وطلمبة التدوير. نموذج لشكل المبخر في الشكل (٢١/٣).

أنواع أخرى من المبخرات المستخدمة عادة هي الشمسي (سبق مناقشته)، أوعية المرحلة الواحدة (Batch Pans)، التدوير الطبيعي.

أوعية المرحلة الواحدة: وهذه هي أبسط تجهيزات التبخير الميكانيكي. يتم توفير الحرارة باستخدام وعاء بغلاف أو وعاء بلفة مواسير داخلية. يحدث التبخير علي دفعات معاكساً لنظام التدفق.

مبخرات التدوير الطبيعي: وهذه تشبه في التصميم لمبادلات الحرارة من نوع الغلاف والانبوب. وهي عموماً عمودية حيث السائل يكون له ممر واحد خلال النظام. يتم دفع تدفق السائل خلال الانابيب بواسطة التدرج في الكثافات بين السائل في أنابيب عودة السائل المركزية وخليط المجالين في أنابيب المبخر.



شكل(21/3) مبخر التدوير عنوة

معدة إضافية:

المبادلات الحرارية، خزانات الوميض، الباثقات تلك هي المعدة الاضافية العادية المستخدمة مع المبخرات لإكمال نظام التبخير.

تستخدم المبادلات الحرارية بغرض (١) التسخين المسبق للسائل، (٢) تكثيف الأبخرة من التأثير الأخير. المبادلات الحرارية تقليدياً هي بتصميم الغلاف والأنبوب مع السائل علي جانب الغلاف. أداء الانتقال الحراري العالي يتم باستمرار سرعات السائل المناسبة في المواسير. الأجزاء الرئيسية للمبادل الحراري هي عنصر التسخين وخزان السائل. سخانات السائل المسبقة يمكن إما تكون منفردة أو مكملة للمبخر.

السائل والمكثف يتم وميضه مع تدفقهم إلي المناطق حيث الضغط أقل من ضغط تشبع البخار للسائل. يحدث التبخير، محولا الحرارة المحسوسة إلي حرارة كامنة عند تبريد السائل. في بعض الحالات يمكن أن يحدث الوميض خلال خزان المبخـر، بمـا يجعل من الضروري إضافة معدة خاصة، ولكن، عندما يكون من الضروري المحافظة علي فصل البخار، يمكن استخدام خزانات وميض منفـصلة. عمومـاً يـتم ومـيض (Flashed) تدفقات السائل للحصول علي تحسن في اقتصاديات الوقود بوضع الحـرارة في النظام حيث يمكنها تنفيذ تبخير إضافي.

خزان الوميض عادة تكون في شكل وعاء أسطواني عمودي مقفل من الجانبين. يوجد في خط التغذية للخزان لوح الفتحة لإحداث الوميض بعد تلك النقطة.

الفصل الأولي للبخار/السائل يتم بالتدفق الحلزوني للسائل وبالسرعة المنخفـضة إلي أعلا للبخار لتعزيز الترسيب للنقاط المحتجزة، تصريفات البخار من القمة والسائل من القاع.

اختيار المبخر:

خواص السائل المطلوب تبخيره تعتبر هامة نحو الاختيار النهائي لنظام المبخر المناسب وتشمل الآتي:

- الطاقة الحرارية: الطاقة الحرارية (Heat Capacity) تشمل الكمية الحرارية المطلوبة لرفع درجة الحرارة لوحدة الكتلة من المادة درجة واحدة أو كمية الحرارة المنطلقة بخفض درجة حرارة واحدة من وحدة الكتلة. هذا النوع من الحرارة يسمي الحرارة المحسوسة (Sensible Heat).
- حرارة التبخر: حرارة التبخر هي كمية الحرارة اللازمة لتبخير وحدة الكتلة لسائل عند ثبات درجة الحرارة والضغط . هذا النوع من الحرارة يـصاحبه تغيـر فـي المجال ويسمي الحرارة الكامنة (Latent Heat).
- الكثافة: الكثافة هي نسبة كتلة المادة إلي حجمها.
- التوصيل الحراري: التوصيل الحراري هو مقياس معدل الانتقـال الحـراري بالتوصيل الحراري (Conduction) خلال المادة لوحدة المساحة لوحدة التدرج في درجة الحرارة.

- ارتفاع نقطة الغليان: (Boiling Point Rise): ارتفاع نقطة الغليان هو الفرق بين نقطة الغليان للسائل وتلك للماء النقي عند نفس الضغط.
- معامل الانتقال الحراري: المعامل الكلي للإنتقال الحراري هو قياس لمعدل الانتقال الحراري بين البخار والسائل لوحدة السطح ولوحدة الفرق في درجة الحرارة.

اعتبارات بيئية:

التبخير هو تقنية مكلفة بالنسبة للتكاليف الرأسمالية وتكاليف التشغيل. بالإضافة إلي أن التبخير الميكانيكي ينتج متكثف وتدفقات قاعية وأيهما أو كلاهما قد يتطلب معالجة تالية أو التخلص.

التبخير الشمسي أقل تكلفة ولكن تكلفة الأرض للتبخير تكون عالية. بالإضافة إلي أن البرك المستخدمة في التبخير الشمسي تحتاج عادة إلي تبطين القاع لمنع تسرب المخلفات الخطره إلي المياه الجوفية. لذلك يلزم تفريغ البركة كل ١٢ شهر ليمكن اعتبارها عملية معالجة وليست عملية تخلص. المشكلة المرتبطة بالبخر هي نوعية الهواء في حالة وجود مواد عضوية متطايرة في محلول المخلفات.

الباب الخامس 5

العمليات الحرارية

الفصــل الثاني والعشرون

محارق حقن السائل

Liquid Injection Incinerators

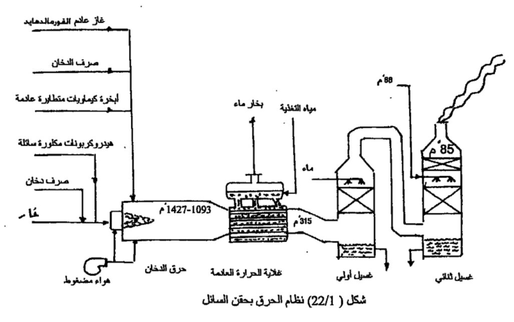


١. مقدمة :

في مجال حرق المخلفات الخطره، توجد خبرة كبيرة بمحارق حــرق الــسائل مقارنة بكل الأنواع الأخرى، في دراسة إحصائية تمت عام ١٩٩٢ أن ٦٤% تقريباً من إجمالى أعداد المحارق التي في الخدمة كانت من نوع حقن السائل. توجد أنواع عديدة من المحارق تستخدم لتداول المخلفات السائلة وكذلك المخلفات في أشكال أخرى مثــل الصلبة، الحمأة، الردغة، الأدخنة، في هذا الفصل سوف يتم تناول نوع حقن الــسائل والذى ينطبق علي المخلفات السائلة القابلة للضخ. يتم حرق المخلفــات مباشــرة فــي الحاروق (Combustor Burner) أو الحقن في منطقة اللهب أو منطقة الاحتــراق لغرفــة المحرقة (فرن) للأفران الدوارة، الغلايات، والأفران في الصناعة من خــلال بزبــوز (Nozzles). القيمة الحرارية للمخلفات هي العامل الهــام لمكــان فتحــة التــصريف أو البزبوز. المخلفات السائلة في العمليات الصناعية عديدة ومتنوعــة ولــذلك يــصعب تعريفها< التخلص من تلك المخلفات السائلة أصبح مشكلة. حالياً قوانين حماية البيئــة تمنع الصرف العشوائي لتلك المخلفات. ولكن حالياً توجد محارق حقن السائل، الأفران الدوارة، الغلايات، الأفران الصناعية تلك التي يمكنها تداول مختلف التدفقات الــسائلة التي تنتج من العمليات الصناعية. تلك الوحدات يمكن أن تكون في الموقع أى مكــان إنتاج المخلفات أو في مكان إنتاج آخر أو في عملية تخلص تجارية. في هذا الفــصل سوف نحاول استعراض التصميمات المختلفة المتاحة والمكونات الأساسية الضرورية لتوفير نظام حقن سائل مناسب.

٢. محارق حقن السائل:

محارق حقن السائل يكون عادة غرف مبطنة بالحراريات (أفقية أو عمودية إلي أعلا أو إلي أسفل)، عموماً أسطوانية ومزودة بحاروق أولــي (المخلفــات والأشــغال الإضافي بالوقود) وعادة حاروقات ثنائية أو فتحــات تــصريف بــالحقن (Injection Nozzles) للمواد ذات القيمة الحرارية المنخفضة (لمخلفات المائيــة المحتويــة علــي مركبات عضوية أو غير عضوية أو كليهما شكل (٢٢/١)، (٢٢/٧).



شكل (22/1) نظام الحرق بحقن السائل

تلك الوحدات تعمل عند مستويات درجة حرارة من ١٠٠٠ْم (١٨٣٢° فهرنهيت) إلي ١٧٠٠ْم (٣٠٩٣° فهرنهيت). زمن المكوث في الغرفة قد يتغير من مللي ثانية إلي ٣ ثانية. اللزوجة تحدد ما إذا كانت المادة المطلوب حرقها اعتبارها كسائل ، أو ردغة (Slurry) ، أو حمأة (Sludge). الوحدات السائل اليوم قادرة علي حرق المـــواد عاليـــة اللزوجة التي مقدارها (4500 SSU) أو أقل. العامل الحرج لعمل الوحدة سيكون بزبـــوز الترزيز (Atomizing Nozzle) المستخدم لتحويل تدفق السائل إلي نقاط رذاذ دقيقة.

بالنسبة لمحرقة حقن السائل فانه يجب مراعاة قدرة النظام ككـــل أى التـــصميم، المكونات، التحكم، نظام التلوث للتطابق مع متطلبات نظم المحارق كالآتي:

١. ٩٩,٩٩% كفاءة تدمير وإزالة للمكونات الرئيسية للمخلفات العضوية الخطره.
٢. نسبة إزالة ٩٩% لكلوريد الهيدروجين (١,٨ كجرام/الساعة، ٤ رطل/الساعة) .
٣. انبعاث المدخنة لا يزيد عن ١٨٠ ملجرام لكل متر مكعـــب جـــاف أي (٠,٠٨ جرام لكل قدم مكعب جاف).

هناك قوانين أخرى تضيف الكلور، المعادن، الدايوكسين، فيورين إلي معـــايير الانبعاث من المدخنة.

٣. بيانات المخلفات السائلة: Waste-Liquid Data

الخواص الطبيعية، الكيماوية والحرارية الحركية (Thermody Namic) للمخلفـــات يجب اعتبارها ضمن المتطلبات الأساسية لتصميم إجمالي نظام الحارق، وهذا يتضمن خزانات الحفظ، الخلاطات، الطلمبـــات، محـــابس الـــتحكم، المواســـير ، الـــرزازات

(Atomizers)، غرف الحرق، الحراريات، استعادة الحرارة، نظام التبريد، ومعدة التحكم في تلوث الهواء. البيانات اللازمة المصمم بالنسبة لتصميم كل النظام والمكونات مبينة في الجدول (٢٢/١).

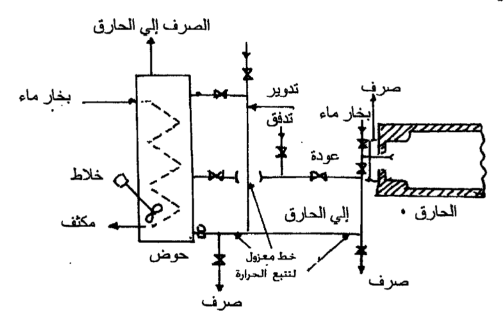
جدول (٢٢/١) بيانات المخلفات السائلة اللازمة لتصميم الحارق:

١. المكونات الكيماوية (بما فيها الهاليدز (Halides)، الكبريت، النيتروجين. إلخ.
٢. الجاذبية النوعية (SpG).
٣. حرارة الإحتراق.
٤. اللزوجة.
٥. العدوانية (Corrosivity).
٦. القابلية للاشتعال.
٧. التفاعلية (Reactivity).
٨. البلمرة.
٩. المحتوى من المواد الصلبة (النوع، النسبة، البيانات الطبيعية).
١٠. المعادن.
١١. خواص تكوين الخبث (درجة الحرارة، البيانات الأصهورية (Eutectic).

٤. تصميم نظام محرقة السائل: (Liquid Incinerator)

أ. التخزين: **Storage**

عند تصميم نظام التخزين لإمكان التغذية لخليط متجانس وقيمة حرارية، فإنه يلزم الخلط الجيد في حوض التخزين. عادة في الخزانات الضخمة يحدث تكوين طبقات خاصة حيث المخلفات يتم الحصول عليها من مصادر مختلفة. الخلط يمكن تنفيذه بالخلاطات الداخلية، طلمبات التدوير الخارجية، أو بدفع الهواء أو البخار. كذلك يكون من الضروري توفير التنفيث (Venting) للخزان لتجنب حدوث تراكم للضغط. الغازات التي تخرج من فتحة التنفيث يتم استهلاكها في غرفة الحارق شكل (٢٢/٢) أو إلي نظام النظافة بالكربون المنشط.



شكل(22/2) نظام أنابيب العادم

مواد الإنشاء لكل المكونات في نظام التخزين والتغذية- الخزانات، الطلمبات، الخلاطات، المواسير، المحابس، البزابيز. يتم تحديدها طبقاً للمكونات الكيماوية، اللزوجة، العدوانية، والمحتوى من المواد الصلبة وتدفقات المخلفات. في حالة معرفة المواد الصلبة أنها مواد خاملة، فانه يتم استخدام مرشحات لمنع الحمل غير الضروري لتلك المواد إلي الحارق ونظام التحكم في تلوث الهواء. ولكن إذا كانت تلك المواد الصلبة هي مواد عضوية، فإنها يجب تضمينها كجزء من تدفقات المخلفات وتصميم كل المكونات يجب أن يوفر تحريك هذه المادة مباشرة إلي الحارق.

ب. النقل : (Transport)

المواد عالية اللزوجة (الردغة، الحمأة) والسوائل المحتوية علي مواد صلبة هي العامل الهام في تصميم نظام التغذية إلي الحارق. العديد من أنواع الطلمبات متاح واختيارهم واستخدامهم نملية خواص تدفقات المخلفات. تم استخدام طلمبات التجويف التدريجي (Progressive Cavity Pump) بنجاح شريطة اختيار مواد الصنع لكل من الدوار (Rotor) والعضو الساكن (Stator) بعناية. استخدمت طلمبات التروس (Gear) حيث كانت الحصان الرابح لمعظم المواد ذات اللزوجة المنخفضة (المكافئ الزيت الوقود رقم ٦). ولكن في هذه الحالة فإن الجمع بين اللزوجة والسرعة يكون حرجاً لطول العمر ، قلة عمليات الصيانة. في النظم حيث يلزم ضخ العديد من مواد المخلفات إلي الحارق، فإنه يلزم التنبيه نحو نظام التغذية الذى يلزم استخدامه في كل حالة. في بعض

الحالات، تكون الطلمبات غير عملية وذلك بسبب تكاليف الصيانة العملية وما ينتج عنها من توقف. الضغط باستخدام الغاز الخامل (النيتروجين) يمكن أن يكون الأكثر أماناً وكذلك المناسب اقتصادياً. تستخدم طلمبات المنفاخ (الرداخ) (Diaphragm Pumps) حالياً في كثير من المنشآت حيث فشلت الطلمبات الأخرى.

تصميم نظام الترزيز (Atomizer) عادة يملي متطلبات الضغط لنظام النقل. حيث يتم استخدام البزبوز الهيدروليكي (الميكانيكي)، الذى يحتاج إلي ضغط عالي فإنه يتم استخدام الطلمبة ذات التصميم حيث الفاصل بين الدافع وجسم الطلمبة ليكونا متقاربين. المواد ذات اللزوجة العالية والسوائل المحتوية علي مواد صلبة سوف تحدث خدوش (Score) علي سطح الطلمبة، مسببة البلي الزائد وسرعة التلف لضغط الطلمبة. هذا ينتج عنه خفض في التدفق وكذلك ضعف الترزيز. تقل المواد ذو حرج في التصميم الجيد للحارق. مخلفات سائلة معينة وحمأة يجب إستمرارها عند مستويات درجة حرارة عالية بما يكفي لإمكان الضخ. إذا تم تبريدها فإن المادة سوف تتجمد في خط المواسير، ولكن، في حالة عدم التحكم في التسخين، فإن المادة يمكن أن تتبلمر (Polymerize)' في حالة تسخينها إلي درجة حرارة عالية الارتفاع. في حالة البلمرة، يكون من المستحيل تسييل المادة. نتيجة لذلك، فإن المواسير مع البلمرات تضيف إلي مشكلة التخلص من المواد الصلبة.

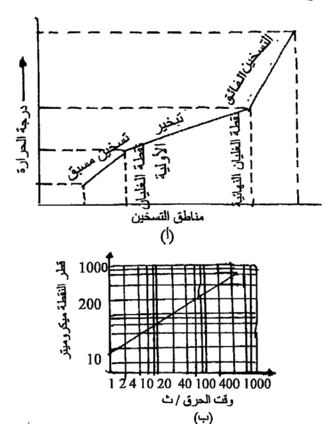
المرززات: Atomizers

طريقة حقن السائل في الموقد (Burner) أو منطقة الحرق للفرن الدوار، الغلاية، أو فرن الحارق هي واحدة من أهم مظاهر التصميم الجيد، الغرض الرئيسي لحقن السائل في شكل رشات (Spray) هو:

١. تكسير السائل إلي نقاط صغيرة.
٢. وضع نقاط السائل في منطقة معينة ذات إطار معين ذات إختراق كافي وطاقة حركية.
٣. التحكم في معدل تدفق صرف السائل إلي البزبوز (Nozzle).

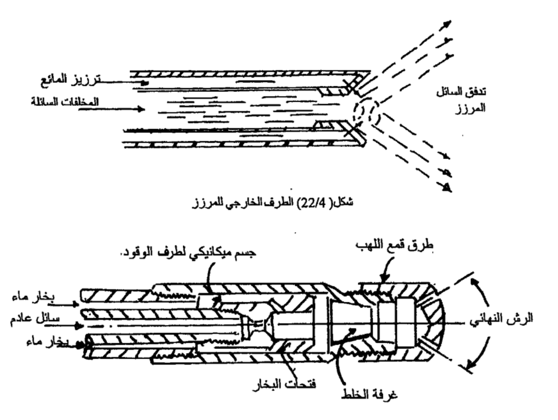
السوائل العضوية والمائية تمر خلال ثلاثة مجالات قبل بداية الأكسدة الحقيقية. الهيدروكاربونز (Hydrocarbons) تحترق عند درجات حرارة منخفضة مثل ٢٣٠°م (٤٤٦°م فهرنهيت)ومرتفعة مثل ٦٥٠°م (١٠٢٢° فهرنهيت) . يتم تسخينها وتبخيرها وتسخينها الفائق (Super Heated) إلي درجة حرارة الاحتراق والشكل (٢٢/٣) تلك النقاط يجب تعريضها إلي مجال محيط ذو درجة حرارة مرتفعة لامكان امتصاص

الحرارة بالاشعاع والحمل الحرارى بالسرعة العملية. في نفس الوقت، يجب أن يكونوا في التصاق جيد مع الأكسجين. في حالة كبر قطر النقاط ، فإنه سوف يتم إنتاج نقــاط أقل، وإجمالي السطح المتاح للانتقال الحرارى سوف يقل.



شكل(22/3) حالة الهيدروكربون بدلالة درجة الحرارة (ب) وقت الحرق بدلالة قطر النقطة

بالنسبة للمواد عالية اللزوجة، فإن فتحات البزبـــوز (Nozzle Orifices) يجـــب أن تكون كبيرة لخفض الفقد في الضغط، البري والانسداد. لذلك، فإنه يجب تصميم فتحات التصريف (البزبوز) لإحداث أداء القص للسائل ليتكسر إلي كثير من جسيمات أصـــغر في القطر. معظم فتحات التصريف الضيقة (البزابيز) المصممة لترزيز السوائل اللزجة تستخدم مائع هوائي (مثل البخار أو الهواء المضغوط) لتكسير التدفق اللزج إلي نقــاط التي يمكن أن تحمل إلي منطقة الاحتراق الشكل (٢٢/٤)، (٢٢/٥).



شكل(22/4) الطرف الخارجي للمرزز

شكل (22/5) المرزز بالخلط الداخلي

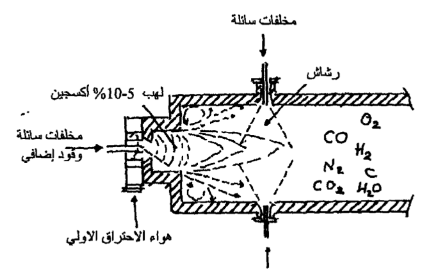
نظام هواء الحرق: Compustion Air system

يكون من الضروري الخلط الجيد لهواء الاحتراق مع نقاط السائل. مع تبخير السائل وتحميصه (Super Heated) إلي درجة حرارة الاشتعال، فإن الاكسجين يتفاعل مع بخار الهيدروكربون ليسمح بانطلاق الطاقة. مع حدوث ذلك فإنه يحدث ارتفاع مفاجئ في درجة الحرارة. هذا يزيد من سرعة الغازات في المناطق المحيطة بالنقاط مسببة زيادة الخلط وإنهاء تفاعل الأكسدة. بالنسبة للهيدروكربونات ذات درجة حرارة الغليان المنخفضة، فإن هذا التفاعل يحدث بسرعة عند درجة حرارة الغليان الأولية، والارتفاع السريع إلي درجة حرارة التفاعل (١٠٠٠ إلي ١٧٠٠ْم) أ و (١٨٣٢ إلي ٣٠٠٢ فهرنهيت) سيوفر الحرارة إلي نقاط السائل الباردة القادمة شكل (٢٢/٣ –أ).

مع زيادة لزوجة السائل، فإن حجم النقطة يميل إلي الزيادة وكذلك فإن ٩٠ % من نقطة غليان الهيدروكربون يكون عند مستوي أعلا. للتبخير الكامل وتحميص النقاط (Droplets) فإنه يلزم زيادة في الوقت. زيادة الاضطراب الناتج بواسطة المواقد عالية القوة يوفر الحصول علي هذا التفاعل بسرعة. الطاقة تنقل إلي هواء الاحتراق للحارق وهذا بالتالي يوفر زيادة سرعة الخلط للهواء مع نقاط الوقود. في كثير من

المواقد، هذا الاضطراب يوفر تدوير داخلي لمنتجات الإحتراق الساخنة، والذى ينقل الحرارة إلي النقاط التي أصبحت في صورة رزاز ويرفعها إلي نقطة الاشتعال.

مع وصول السائل المحمص إلي درجة حرارة الاشتعال، فإن الاكسجين يجب أن يكون متاحاً لإكمال تفاعل الأكسدة. يحدث كثيراً من المشاكل في حالة التصاق بخار الهيدروكربون مع تيار تدفق ذو مستوي منخفض من الاكسجين شكل (٢٢/٦)



شكل(22/6) محرقة المخلفات السائلة المائية بدون هواء ثنائي

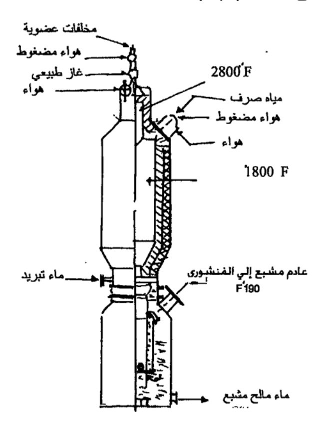
التحلل الحراري (Pyrolysis) ينتج مع تكسير الهيدروكربون إلي كربون، أول أكسيد الكربون، الهيدروكربون غير المحترق، والهيدروجين، وزمن الاحتراق التام يزداد.

تفاعل ثنائي سوف يحدث عند وصول هذه الغازات إلي حالة الامداد المناسب بالأكسجين. في المؤكسد الحراري الحقيقي، معظم الأكسدة السريعة تحدث عند تصميم مرحلة إحتراق واحدة في النظام.

إذا كان السائل الذى تم تبخيره محتوياً علي مواد صلبة، فإن تصميم الحارق يجب أن يسمح للجسيمات بالحمل إلي تدفقات تيار الغاز بدون تكتل.

تصميم السيلكون أو الحركة الدوامية العالية (High Swirl) قد يسبب إعادة تكتل وتكور المواد الصلبة إلي حبيبات أكبر والتي تصبح أكثر صعوبة في الحرق. لذلك فإن التصميم الجيد لتجهيزه خلط الهواء ومكان فتحة الصرف الضيقة (Nozzle) يصبح ذو أهمية . التركيز المناسب للأكسجين علي سطح تلك المواد الصلبة يلزم توفيره لضمان حدوث الأكسدة بالتدريج. لكون الجسيمات صلبة، فإنها سوف تحترق علي السطح وأن الحرارة سوف تنتقل إلي الداخل إلي قلب النقطة. يلزم توفير الوقت الكافي لإمكان الإحتراق للمواد الصلبة العالقة.

إذا كان هناك حمل للمواد الخامة مع السائل عند تبخيره، فإن ذلك يميل إلي الحمل مع تدفقات مسار الغاز كجسيمات. طبقاً لنوع جهاز الترزيز (Atomizer) فإن مكونات المواد الصلبة، ودرجة حرارة المؤكسد (Oxidizer)، فإن نسبه سوف تصبح ذات حجم دون الميكروني (Submicron) وتحمل مع تيار سريان الغاز، الجسيمات الثقيلة تصبح منصهره وتتكتل، تصميم الحارق يجب أن يجمع تلك بدون انسداد للتدفق في النظام.التصميم الأفقي القياسي أو التوجيه الرأسي المستخدم عادة لتلك الأنواع من المخلفات موضح فى الشكل (٢٢/٧).



شكل(22/7) محرقة بالتصميم الرأسي

الحارقات: (Combustors)

وحدات الحرق الأولي والثنائي تستخدم في نظم حارق حقن السائل. الوحدات الأولية تستخدم لتلك المخلفات ذات القيمة الحرارية الكافية لإمداد مدخل الحرارة الضروري للنظام بدون الحاجة إلي وقود مساعد. بالنسبة للمواقد ذات قيمة التصريف الضيقة (البزبوز – Nozzle)، فإن المخلفات ذات مقادير تسخين (Heating Value) تقريباً من ٢٥٠٠ كليو كالوري علي الكيلوجرام (٤٥٠٠ وحدة حرارية /الرطل) وأكثر يمكن

حرقها بطريقة كافية. تصميم نوع الموقد، خلـط الهواء،الاضـطراب (Turbulence)، وهكذا يعين أدني قيمة تسخين للحرق بدون وقود مساعد.

المواقد ذات اللهب الرقراق (Laminar) أو منخفض الشدة (الإنخفاض في ضـغط الهواء. يتغير من ٥٠ إلي ١٥٠ مليمتر) يستخدم مستويات هواء عالية الزيادة (٢٥ إلي ٦٠% لتوفير الخلط للهواء مع الوقود العادم). ذلك عادة يظهر بوضـوح الإضـطراب المنخفض. المواقد ذات القوة العالية تعمل بضغط حراق، احتراق من ٢٠٠ إلـي ٥٠٠ مليمتر. نتيجة لذلك فإن زيادة الاضطراب الناتجة من الطاقة التي أضافها الهواء تسمح بالعمل علي مستويات هواء زائد اقل (من صفر إلي ٢٠%). أدني درجة حرارة حرق مثالية لحرق الوقود هي تقريباً من ١٢٠٠°م إلي ١٣١٥°م. الموقد عالي الـشدة يكـون قادراً علي أكسدة حوالي ٢٥٠٠ كيلو كالوري/الكيلوجرام(٤٥٠٠ وحدة حرارية /الرطل) من مادة المخلفات عند ١٢٠٠°م، ١٠% هواء زائد. الموقد ذو الشدة المنخفـضة الـذى يعمل عند ٤٠% هواء زائد، ١٢٠٠°م ٢١٩٢° فهرنهيت) يكون محدوداً إلي أدني مقـدار تسخين مقداره ٣٢٢٠ كيلو كالورى/كجرام (٤٥٠٠ وحدة حرارية/الرطل) للمادة بطريقة جيدة.

فمثلاً، إذا كانت المخلفات المطلوب حرقها لها قيمة حرارية مقدارها ٢٧٧٠ كيلو كالوري/كيلوجرام (٥٠٠٠ وحدة حرارية /الرطـل) والمطلـوب الـتخلص مـن ٤٥٤ كيلوجرام في الساعة (١٠٠٠ رطل//الساعة) فإنه يكون مطلوب موقـد عـالي الـشدة بمقدار ٥ ×١٠^٦ وحدة حرارية في الساعة الموقد يتم تصميمه للإضاءة بالوقود الإضافي عند تقريباً ٤×١٠^٦ وحدة حرارية /الساعة وذلك للتسخين الأولي، بمجرد وصول درجة حرارة الغرفة إلي مستوي ١٠٩٣°م (٢٠٠٠° فهرنهيت) وأزيد، فـإن المخلفـات يمكـن ادخالها.

المواقد ذات القوة المنخفـضة تتطلـب أدنـي مقـدار تـسخين مقـداره ٣٢٢٠ كيلوكالوري/كجرام (٥٨٠٠ وحدة حرارية /الرطل) لتعمل بفرض حرق مـادة ٢٧٧٠ كيلوكالورى/كجرام، فإنه يلزم وقود إضافي لرفع القيمة الحرارية لخليط الوقـود إلـي ٣٢٢٠ كيلوكالوري/كجرام. بفرض أن الوقود الإضافي متاحاً بقيمـة حراريـة ١٠٠٠٠ كيلوكالوري/كجرام (١٨٠٠٠ وحدة حرارية/الرطل)، فإن كمية الوقود المطلوبة وحجـم الموقد المطلوب يمكن تعيينه كالآتي:

$$5000(X) + 18000(1 - X) = 5800$$

حيث: X= نسبة أدني قيمة حرارية (LHV) للمخلفات.

(1-X) = نسبة أعلا قيمة حرارية (HHV) للمخلفات.

الحل بالنسبة لـــ(X) =

X = ٩٣,٨٤٦ ٪ و (1-X) = ٠,٠٦١٥٤ ٪.

حيث:

إجمالى تدفق الوقود = ١٠٠٠ ÷ ٠,٩٣٨٤٦ = ١٠٦٥ رطل/الساعة.

١٠٦٥ – ١٠٠٠ = ٦٥ رطل / الساعة من الوقود الإضافي .

إجمال الطاقة الحرارية المدخلة = (٥٠٠٠) (١٠٠٠) + ١٨٠٠٠ (٦٥)

= ٦,١٧٩ × ١٠^٦ وحدة حرارية /الساعة.

مدخلات الوقود الإضافي = ١,١٧٩ × ١٠^٦ وحدة حرارية /الرطل.

الموقد يجب أن يكون مقداره ٦,١٨ × ١٠^٦ وحدة حرارية /الساعة مقابل ٥×١٠^٦ وحدة حرارية للموقد عالي القدرة.

خواص المخلفات تحدد تصميم الحارق:

في العمليات الصناعية المخلفات السائلة المنتجة عديدة الأنواع ويصعب تعريفها. يمكن تصنيف المخلفات كعضوية، وعضوية مائية، وعضوية غير مائية (انظر الجدول التالي). أى من تلك يمكن تقسيمه إلي تلك التي تعتبر خطرة والتى لا تعتبر خطرة.

المخلفات العضوية تلك المبينة في الجدول في معظم الحالات سوف لا تستمر في الاشتعال ويتم حقنها في الحارق الأولي. الكثير يتم استخدامه كمصدر لوقود الغلايات، سخانات العمليات الصناعية، نظم الحرق.. إلخ، لاحظ أنه يضاف المخلفات المهلجنة.

جدول (٢٢/٢) سوائل المخلفات العضوية

مائي Aqueous		عضوية (غير مائي)
رماد	بدون رماد	
Sodium Glutamate	Phthalic Anhydride	مذيبات
Molasses Ferment	فينول	مخلفات زيوت ، حمأة
فينولات مخلقة	زيت / ماء	الهيدروكربونات المهلجنة
بولي إيسترز	Maleicanhydride	الأحماض العضوية
Caprolactum		المكونات العضوية المعدنية
مخلفات العمليات الزراعية		الأروماتيك

نظم المخلفات المائية بالرماد:

في مراجعة المخلفات المائية الرطبة لاحظ الفرق بين تلك المخلفات بالرمـــاد أو بدون رماد. المخلفات الغير حاملة للرماد سهلة التداول أما في نظم المحارق الأفقية أو الرأسية (الموجهة إلي أعلا). عادة يتم خفض المخلفات تحت التيار للموقد وليس فـــي لهب الموقد الرئيسي، يجب الحرص علي نحو التصميم بفتحات التدفق الضيقة بالنسبة للحجم، المكان، العدد والاتجاه لحقن المخلفات الرطبة.

حيث أن تدفقات مسار المخلفات ذات الرطوبة العالية أو المائية ليســت لزجـــة، فإنه يمكن ترزيزها بالضغط الهيدروليكي فقط في بزبوز البثق الميكـــانيكي أو يمكـــن استخدام بزبوز المائع الثنائي (البخار أو الهواء المضغوط). استخدام الهواء المضغوط لتلك الفتحات الضيقة (البزابيز) أصبح ناجحاً بدرجة كبيرة. الهواء يعمل كهواء احتراق ويقلل من الحمل الحراري علي النظام الذى يمكن أن يكون مطلوباً بالبخار. التـــصميم والتحكم يجب أن يوفر النسبة الصحيحة لتأكيد إطار الرش المناسب وحجم النقاط خلال إجمالى مجال التدفق.

كذلك يلزم حماية تلك الفتحات الضيقة (Nozzles) في حالة فقد تـــدفق المخلفـــات باستمرار تدفق السائل المرزز. في كثير من الوحدات، تصمم تلك الفتحـــات الـــضيقة لامكان إزالتها من غرفة الحارق لمنع الاحتراق لطرف الفتحة. كذلك يجـــب مراعـــاة توفير الهواء الكافي لاكسدة المواد العضوية المحتوية فـــي تـــدفقات مـــسار الـــسائل. المحارق عرفت بإنتاج السناج (Soot) نتيجة حالة التحلل الحراري عند مدخل المخلفات العضوية المائية .

المخلفات الرطبة المائية المحتوية علي مادة عضويةو غير عضوية تم إنتاجهـــا بواسطة عملية الصناعات الزراعية في صـــناعة مبيـــدات الحـــشائش (Herbicides)، المبيدات الحشرية (Pesticides) ، ومنتجات أخرى . كذلك الصناعات الدوائيـــة تنـــتج مخلفات ذات محتوي عالي من الماء المحتوية علي المـــواد العـــضوية ، الفوســـفور، الكلور والمركبات الحاملة للكبريت. المحاليل المائية ليس لديها قدرة الاحتراق الـــذاتي عندما يكون محتوي الماء اكبر من ٧٥% . إذا كانت المياه العادمة تحتوى علي رماد (أملاح) فإنه يجب مراعاة التشغيل إلي أقصي درجة حرارة لخفض المشاكل الحرارية. تلك المخلفات طبيعي يتم حقنها في الحارق (Incinerator) تحت التيار لغرفة الاحتـــراق

الأولي (Primary Combustor) في منطقة درجة الحرارة المنخفضة وليس مباشرة في منطقة الحراريات عالية درجة الحرارة.

تصميمات المحرق لأكسدة تلك المخلفات ذات المحتوي العالي من الرماد تكون ذات توجه رأسي. هذا يسمح بالصرف بالجاذبية لمادة الرماد المنصهر نحو منطقة التبريد (Quench Zone). يحدث التفاعل عند درجات الحرارة المرتفعة هذه بين الأكاسيد المعدنية نتيجة الأكسدة والمركبات التي تكون البطانة الحرارية (مثل الألومنيا والسيليكا). اختبار أنواع الحراريات المختلفة بالنسبة للخبث الذى سوف ينتج من عملية الحرق عند درجات حرارة التشغيل المتوقعة يعتبر ذو أهمية خاصة.

المخلفات الرطبة المحروقة مع استخدام المخلفات العضوية كوقود إضافي:

Aqueous Wastes Incinerated With Organic Wastes Used As Auxiliary Fuel:

عند تداول كلا من المخلفات العضوية كوقود إضافي والمخلفات الرطبة المحتوية علي رماد ولكن مواد عضوية، فإنه يجب أن نتذكرأن الغرض الأولي من عملية الحرق الأكسدة الكاملة للمواد العضوية. لذلك، فإن الظروف يجب أن تبني لتوفير التزريز الضروري، الخلط، درجة الحرارة، والوقت لمختلف أنواع المخلفات المطلوب حرقها. كما سبق توضيحه، فإن مكونات مخلفات معينة قد تحد درجة حرارة التشغيل (مثال، المخلفات المائية مع الأملاح). لذلك يكون من المهم تعيين كيف وأين يتم إدخال كل مادة مخلفات إلي الحارق. المخلفات العضوية يتم عادة إدخالها إلي غرفة الإحتراق (Combustor).

تلك توفر من خلال الحرارة الضرورية ودرجة الحرارة المطلوبة لتدفقات مسار المخلفات ذات القيمة الحرارية المنخفضة. إذا كانت تلك التدفقات سوف لا تسبب مشاكل مع الحراريات عند درجات الحرارة العالية، فإنه يجب إدخالها مع المخلفات ذات حرارة تسخين اعلا (Higher Heating Value) (HHV) في غرفة الاحتراق الأولية. نذكر أن درجة الحرارة في هذه المنطقة يجب أن تستمر علي ١٢٠٠°م (٢١٩٢° فهرنهيت) أو أكثر.

الهيدروكاربونيز المهلجنة: (Halogenated Hydrocarbons)

في السنين الأخيرة مع زيادة إنتاج البلاستيك فإنه زاد الإنتاج من المخلفات من صناعة كلوريد الفينيل (Vinyl Chloride) ، بولي فينيل كلوريد (Polyvinyl Chloride) بسرعة. في كثير من المنشآت الكبيرة حيث زيادة كميات الإنتاج فإنه ينتج زيادة في تنفيث الغازات السامة.

المخلفات السائلة اللزجة . نظرا لأن تلك المواد قد تقرر بأنها مسرطنة فإنه يكون من الضروري التخلص منها بطريقة صحيحة. ثم عمل العديد من المخططات للتخلص من تلك المخلفات في الموقع والتي أنتجت من تلك المصانع. وهذه شملت الادمصاص بالكربون، التثبيت الكيماوي، إمتصاص المذيب، والحرق. لقد اكتسبت الصناعة كمية كبيرة من الخبرة في تلك الأمور خلال الثلاثين عاماً الماضية. الحرق حقق الإجابة نحو التخلص من مواد المخلفات المهلجنة هذه. الجدول (٢٢/٣) الآتي بيان بمواد المخلفات المكلورة وأصلها.

الغرض من حرق المخلفات المحتوية علي الكلور هو عادة لقياس القيمة الحرارية عادة المخلفات. نسبة الكلور العالية هي نموذج للمخلفات المنتجة في عملية فينيل كلورايد (VCM Vinyl Chloride Monomer) .

جدول (٢٢/٣) مصادر المواد العضوية المكلورة

العملية أو المنتج	المخلفات المنتجة
Vinyl Chloride Monomer	Ethylene Chloride Ethyl Chloride Vinyl Chloride
Propylene Glycol	Dichlorois Opropyl Ether
Epochlorohydrin Propyl Oxide	Dichloropropylene
Insecticides	بنزين هكزا كلورايد Hexachloro Butadiene Octachloro Cyclopentene
مبيدات الحشائش (Herbicides)	رابع كلوريد الكربون Tetra Chloroethylene
Chlorinated Elastomers	Dichloropropylene

النموذجي هو قيمة حرارية في المجال من ٣٥٠٠ إلي ٨٠٠٠ وحدة حرارية / الرطل (١٩٤٤ إلي ٤٤٤٤ كيلوكالوري الجرام). وقود الهيدروكاربونز المهلجنة يميل إلي أن يكون أبطأ في الحرق ومكوناً للسناج (Soot). نتيجة لذلك، فإن كثيراً من النظم قد عملت مع زيادة عالية في الهواء الزائد لتعزيز الخلط للأكسجين مع الهيدروكربونز لخفض تكوين السناج. هذا قد يتطلب إضافة وقود مساعد للتغلب علي الانخفاض في درجة حرارة اللهب مع الزيادة العالية في الهواء.

هذا يزيد كذلك قوة حصان التشغيل وحجم معدة التحكم في التلوث تحت التيار.

كذلك فإن الهواء عالي الزيادة يعزز كذلك تكوين مستوي أعلا كثيراً من الكلور الحر، هذا قد يبدو أنه ليس مشكلة في الحارق نظراً لأن النتائج سوف تبين

التدمير الكامل للمكونات العضوية الرئيسية الخطره، ولكن سوف تظهر المـشاكل فـي معدة استعادة الحرارة العادمة وكذلك في وحدات الغسيل (Scrubbers) تحـت التيـار. الكلور الحر أكثر عدوانية عن كلوريد الهيدروجين في تآكل المعادن. الكلـور الحـر، يحتاج إلي القلوي في نهايات البرج للتحكم في التلوث عند الغسيل ، بينمـا كلوريـد الهيدروجين يتم امتصاصه بحرية في الماء. كذلك فإنه يكون من المهم أن يتم تـصميم فرن الحرق للخلط الجيد للهواء والمخلفات ، بذا يتم تحقيق أقصي كفاءة لفرن الحرق. ذلك يعزز أقصي مستويات درجة حرارة يمكن الحصول عليها عند حالات الاتـزان. هذا سوف يتطلب الاختبار الجيد للحراريات بحيث أن تتحمل درجات الحـرارة التـي سوف يتم الوصل إليها في غرف الحرق عالية الكفاءة. الماء وتبريد البخار يـستخدم عادة بغرض التحكم الآمن في درجة الحرارة. في أحد الحالات كان الوقود العادم لـه قيمة حرارية مقدارها ٨٠٠٠ وحدة حرارية /الرطل وله درجة حرارة لهـب نظريـة ٣٨٠٠°م فهرنهيت. تبريد البخار منع التـسخين الزائـد للحـراري، وكـذلك وفـر الهيدروجين الزائد لخفض تكوين الكلور. قطاع الحرق يجب أن يتم تـصميمه طبقـاً للاعتبارات التالية:

١. خفض متطلبات الوقود الإضافي.
٢. العمل عند أدني هواء زائد.
٣. خفض الكلور الحر.
٤. توفير قطاع احتراق عالي الاضطراب لضمان اقصي درجات حـرارة لهب في أدني حجم للغرفة.
٥. خفض تكوين السناج.

تم تصميم المنظم للعمل عند معدلات انطلاق حرارة منخفـضة جـداً، أي فـي المجال من ١ ×$١٠^{٦}$ إلي ٢ ×$١٠^{٦}$ وحدة حرارية /الساعة، حيث استعادة الحرارة ليست حاسمة أو حرجة، والنظم يجب أن تصمم لمعدلات إطلاق حرارة مرتفعة ما بين ٧٠ × $١٠^{٦}$ إلي ٨٠ × $١٠^{٦}$ وحدة حرارية /الرطل. تلك النظم تشمل ليس فقط اسـتعادة الحرارة العادمة في شكل بخار الغلاية ولكن أيضاً استعادة الحامض المنتج الثانوي، في كثير من المصانع حيث يـتم تـصنيع كلوريـد الفينايـل، فإنـه يـستخدم حـامض الهيدروكلوريك كمادة خام. لذلك هذا يحقق استثمار المنتج الثانوي.

النظم التي تعمل مع التحكم في تلوث الهواء بالتبريد السريع للهواء وجـد أنهـا تنتج أدني مستوي من كل من Furan, Dioxin.

الآثار البيئية:

الجهد الذي تم توجهه نحو التصميم الجيد لنظم التحكم في تلوث الهواء والـتحكم في مياه الصرف المصاحبة لمحارق حقن السائل هي أكبر من أى انواع أخـري مـن الحرق. نظراً لأن معظم محارق حقن السائل لا تولد مواد صلبة أو رماد، فإن مشكلة التحكم في تلوث الهواء تكون عند أدناها، في معظم الحالات، يكون تـوفير الغـسيل المناسب لامتصاص الغازات الحامضية المولدة مثل NO_2, SO_2, HCl وغازات أخـرى . في نظم حرق المخلفات السائلة التي تحتوى علي مواد صلبة أو مـواد خاملـة، فـإن الجسيمات التي تتكون يمكن أن تكون دون الميكرونية في الحجم يسبب درجة الحرارة العالية المولدة في عملية الاحتراق وهذا يتطلب عمل اختبارات ريادية لتقدير تحميـل الجسيمات والتوزيع الحجمي. هذا سوف يؤثر علي اختيار نظام الـتحكم فـي تلـوث الهواء. المخلفات المحتوية علـي الفوسـفور تطلبـت غـسيل الفنـشوري (Venture Scrubbers) بانخفاض في الضغط عند مستويات (١٨٦,٨ مليمتر/زئبق) (١٠٠ بوصـة ماء). البديل هو إما الغسيل الرطب بالتآين، المرسب الكهروستاتيكي الرطب، الغـسيل بالتصادم (Collision on Scrubber) ، أو الكيس (Bag House)،.

:الماء

صرف مياه الصرف يعتمد عادة علي الغازات الحامضية التـي تكونـت فـي الحارق، مكونات الرماد والحجم ، ونظام الغسيل المستخدم. كثيراً من النظم الكبيـرة حالياً تحتوي علي مجففات الرش (Spray Dryers) لإزالة الغاز الحامضي يليه المرسبات الكهروستاتيكية أو الكيس. عند استخدام الغسيل بالأبراج ذات الحشو الداخلي أو الغسيل بالفنشوري لغسيل HCl، فإنه يتم توليد محلول حامض ضعيف. هذا بالتالي يتم صـرفه بحيرة ضحلة (Lagoon) حيث تتم معادلته بالجير (أقل تكلفة عن الصودا الكاوية) ثـم الصرف النهائي في نظام معالجة مياه الصرف للمصنع.

الفصل الثالث والعشرون

الأفران الدوارة في صناعة المخلفات الخطرة

Rotary Kilns in The Hazardous Waste Industry



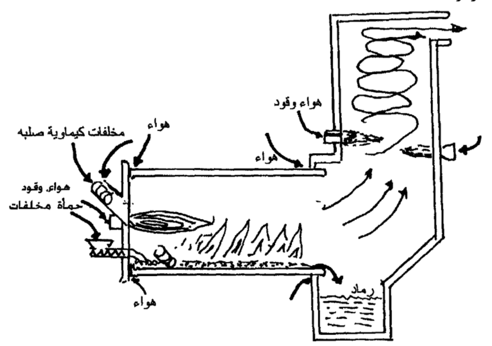
١. مراجعة التقنية:

لقد كان أول استخدام للفرن الدوار عام ١٨٠٠ وذلك لمعالجة الخامات،حالياً استخدام الفرن الدوار لمعالجة المخلفات الخطره ذلك لأن له قدرات خاصة لتثبيت عملية الاحتراق للعديد من المواد المختلفة التي يمكن أن يتم تغذيتها في توقيت واحد. الأفران لها قدرة تداول العديد من المواد مع أدني تأثير علي الأداء. هذه القدرة هي أحد الأسباب الرئيسية لتفضيلها.

تصنيع المواد الخام هو استخدام تاريخي للفرن الدوار. مواد البناء الأساسية مثل الأسمنت، الجير، الفحم، خام الحديد، الركام ومواد أخري التى تحتاج إلي التسخين عند درجات الحرارة العالية تم إنتاجها في الأفران الدوارة. المعالجة عند درجة الحرارة العالية هذه مع استمرار الخلط للمواد الخام توفر الأساس في تصنيع المخلفات الخطره. كما في حالة المواد الخام للأسمنت التي تتعرض باستمرار إلي حرارة الفرن، كذلك فإن المخلفات أيضاً يتم تداولها بالفرن. أفران الجير والأسمنت يمكن أن تعمل عند درجات حرارة حتي ٣٢٠٠° فهرنهيت. محارق المخلفات الخطره سوف تعمل في المجال من ١٤٠٠ إلي ٢٥٠٠°فهرنهيت طبقاً للمادة.

الفرن نفسه ليس حارقاً (Incinirator). فهو لا يحقق الأداء العالي للتدمير والإزالة اللازم للحارق بسبب الطريقة الأساسية التي يعمل بها. فهو يستخدم لتبخير المحتوى العضوي المتطاير للمادة التي توضع فيه. تلك المواد العضوية المتطايرة تحمل إلي خارج الفرن كجزء من تدفقات غاز نواتج الاحتراق. الحارق يوضع تحت التيار مباشرة للفرن الدوار لأكسدة المادة العضوية في تدفقات الغاز كما هو مبين في الشكل (٢٣/١). كذلك فإن المؤكسد (Oxidizer) يمكن تسميته ما بعد الموقد (After Burner)، الحارق (Incinirator)، أو غرفة الحرق الثابتة. المواد غير المتطايرة التى يتم بها تغذية الفرن (المعادن، الأحجار، الرمل، وبعض المواد غير العضوية) تخرج من الفرن في صورة رماد. الرماد الخارج من الفرن ذو التشغيل الجيد لا يحتوي علي مواد عضوية ولذلك، يمكن أن يعالج ثم التخلص منه. بعض المعادن وعناصر أخري سوف تتبخر خلال الفرن وتحمل إلي المعدة تحت التيار.

الفرن الدوار يجمع ثلاثة اعتبارات هامة للتعامل مع مادة المخلفات في قطعة واحدة من المعدة: الوقت، درجة الحرارة، والخلط. عملية الخلط معروفة جيداً في إنتاج الأسمنت. الأسمنت يتكون من الجير، الحديد، والرمل أو الطفل حيث يتم خلطة عند تسخينه إلي درجة حرارة عالية. الخلط الجيد مطلوب للحصول علي منتج متجانس الذى يمكن بيعه. تدفقات التغذية للمخلفات الخطره عموماً ليست ذات حجم متجانس، أو شكل، أو مكونات أو قوام. لذلك فإن معدة التصنيع يجب أن تناسب التغيرات الكبيرة في المواد مع الحصول علي رماد متجانس الذى يتطابق مع المعايير المقررة. مادة المخلفات التي توضع في الفرن يجب أن يتوفر لها الوقت لتبخر محتواها من المواد العضوية. مع الوقت المناسب، فإن مصدر الحرارة خلال الفرن يمكنه تسخين كل مادة المخلفات إلي درجة الحرارة المطلوبة. الفرن الدوار يوفر الخلط الجيد خلال أداء الدوران لتوزيع الحرارة بانتظام إلي كل المادة الجاري تصنيعها كما يعرض كل المادة إلي مصدر الحرارة.



شكل(23/1) حارق الفرن الدوار

اعتبارات العملية: Process Considerations

الخطوة الأولي في تصميم الفرن الدوار الحارق للمخلفات الخطره هي بتوصيف تدفقات المخلفات. إنتاج الأسمنت والجير يعتبر عملية ثابتة التي لا تتغير مع الوقت. مكونات المخلفات الخطرة قد تتغير من ساعة إلي أخرى. بينما يكون المطلوب التحليل الكيماوي للمادة لمعرفة ما هي المادة الخطره، فإنه قد لا يكون كافياً معرفة كيفية

معالجة المادة. المتغيرات الطبيعية في المادة قد تملي أن مادة المخلفات يجب أن تتم لها المعالجة المسبقة بالخلط، التقطيع، أو التجفيف قبل وضعها في الفرن.

الخطوة الأولي في التعامل مع المخلفات هي تعيين المحتوي الحراري Caloridic Content أو القيمة الحرارية (Heatig Value). وهذا هو مقياس محتوي الطاقة للمخلفات. المحتوى الحراري يعبر عنه بالوحدات (وحـــدة حراريـــة علـــي الرطـــل–Btu-Ib) أو السعرات الحرارية (Calories) في الجرام. المواد ذات المحتوي الحراري تكـــون فـــي المجال من ١٥٠٠٠ إلي ٢٠٠٠٠ وحدة حرارية علي الرطل. هذا يقارن بوقـــود الزيـــت (Fuel Oil) الذى له قيمة حرارية حوالى ١٨٠٠٠ وحـــدة حراريـــة/الرطـــل. المقـــادير المنخفضة تصل إلي صفر وحدة حرارية /الرطل. الماء والحجر له قيمة حرارية صفر وحدة حرارية/الرطل.

المحتوي الحراري يعتبر هام لأنه القياس المباشر لدرجة الحـــرارة ومتطلبـــات الأكسجين التى تتطلبها المخلفات المعينة، المواد ذات القيمة الحرارية العالية يجـــب أن يتم تداولها بطريقة مختلفة عن الماء. المادة ذات المحتوي الحـــراري العـــالي ســـوف تحترق خلال الفرن، وتطلق حرارة. الماء يمكن أن يضاف لخفض درجة الحرارة إلي قيمة مقبولة. المواد ذات القيمة الحرارية المنخفضة علي الجانب الآخر، تتطلب عموماً تعزيز حراري من مصادر أخرى لاستمرار درجة الحرارة المناسبة.

التصنيف الثاني هو المحتوي من العناصر، الرطوبة، الحرارة النوعية، المحتوي من الرماد، وطبيعة الشكل. حجم المادة، الخواص الطبيعية تعتبر هامة عنـــد تـــداول وتصنيع المادة قبل دخولها إلي الفرن حيث يتم الدوران السفلي للفرن وفي معدة تصنيع الرماد (Ash Processing). المكونات العنصرية هامة في تعريف كمية المخلفـــات التـــي سوف تدخل تدفقات الغاز في شكل بخار وحبيبات. بعـــض المعـــادن مثـــل الزئبـــق والكادميوم سوف تتبخر في الفرن وتمر نحو نظام التحكم في تلوث الهـــواء. معـــادن أخري مثل الكروم والباريوم سوف تظل في الرماد ولا تحتاج إلـــي معالجـــة تاليـــة. مكونات أخرى في المخلفات قد تكون حبيبات صغيرة جداً خلال أو مع الخروج مـــن الفرن. إذا كانت الجسيمات صغيرة (دون الميكرون) فإنه يجب تصميم نظام التحكم في تلوث الهواء لإزالتها من تدفقات الغاز. المعادن التي تتبخر في الفرن ســـوف تكـــون جسيمات دون الميكرونية عند تبريد الهواء في معدل التحكم في تلوث الهـــواء. تلـــك الجسيمات يجب إزالتها كذلك.

تحليل العناصر يعتبر هاماً عند تعريف خواص الرماد الذى يخرج من الفـــرن. كثيراًمن المواد التي يتم التعامل معها سوف تختزل إلي شكل العنصر في الأفران.

تلك عندئذ سوف تتحد مع مواد أخري الجاري التعامل معها ، مكونة مركبـــات جديدة. المثال التقليدي هو القلوي (الصوديوم، البوتاسيوم)، ومجموعة الهاليد (الكلور،

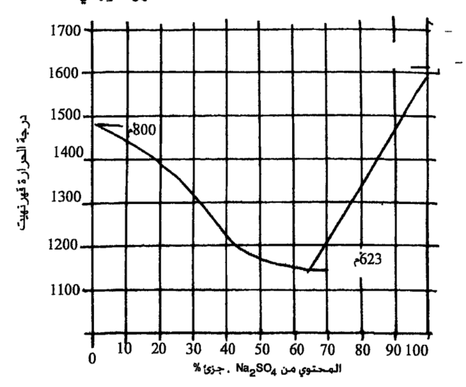
الفلور). كثيراً من مواد المخلفات يحتوي علي الكلور أو الفلور. عند التعامل مع مواد أخرى التي تحتوي الصوديوم أو البوتاسيوم، فإنه تتكون أملاح.

الملح التقليدي كلوريد الصوديوم (NaCl)، في الحالة النقية لـه درجة حـرارة انصهار ١٤٧٢° فهرنهيت. عند تكون هذه المادة في الفرن خلال الارتباط الكيماوي بين الصوديوم والكلور، فإنه يصبح لزجاً أولاً ويلتصق مع المواد الأخرى فـي الفـرن . تتكون كتل ضخمة ككتلة لزجة والتي تلتصق مع مواد أخرى. تلك المواد تسقط فـي نظام تداول الرماد وتحدث انسداد للآليات.

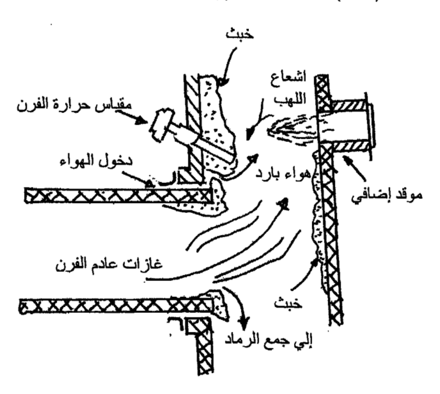
يلزم إزالتها باستخدام مدافع المياه أو بالطرق الهوائية (Jack Heammer) مع زيادة درجة حرارة المادة، فإنه (NaCl) قد يتحول إلي سائل الذى له القـدرة علـي اختـراق وتلف الحراريات او مجرد التدفق خارج الفرن شكل (٢٣/١) العديد من المواد له نقط انصهار مبنية علي المواد المركبة. تجميع نظم كل من كلورايد الصوديوم وكبريتـات الصوديوم له درجة حرارة انصهار منخفضة عن أى منهما عند اتحادهما عند نـسبة تقريباً ٦٠ إلي ٤٠. كما هو موضح في الشكل (٢٣/٢) نقطة انصهار مجموع المـادتين هو ٣٠٠° فهرنهيت أقل من درجة حرارة الانصهار للمواد النقية.

إذا كانت مادة المخلفات لا تكون كتل فإنها يمكن أن تلتصق بحـوائط الفـرن. استمرار تراكم المادة يوجد سد خلال الفرن، الذى يغير خصائص الانتقال الحـراري وتدفق المادة خلال الفرن. في هذه الظروف فإن المواد فوق التيار للسد تصبح أكثـر سخونةوبالتالي تصبح أكثر سيولة. عند الوصول إلي القمة فإنها تبرد بسرعة وتستمر في التراكم علي طول السد وعلي ارتفاعه. الفرن الذى له قطر داخلـي ١٤ قـدم تـم اختزاله إلي قطر داخلي حوالى ٦ قدم نتيجة لآلية تراكم المادة. يلزم مفرقعات ومطارق هوائية متحركة لإزالة المادة. يمكن أن ينتج تلف كبير للحراريات نتيجة الإزالة.

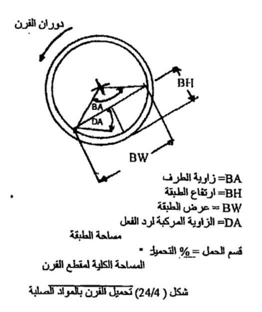
يجب تصميم طرف المخرج للفرن لتداول الخواص الطبيعية للمادة التـي يـتم التعامل معها في الفرن، النظم التي تكون الخبث يجب أن تحافظ علي استمرار تسخين المادة لحين خروجها من الفرن. إذا كان هناك تبريد عند نهاية الخروج فإن الخبث قد يتجمد ويسبب انسداد لفتحة الخروج. كما هو موضح في الـشكل (٢٣/٣). كمـا هـو موضح في الشكل (٢٣/٤) تم الانسداد الكامل لمخرج الفرن بسبب التبريد للمادة قبـل خروجها من الفرن.



شكل(23/2) نقطة الانصهار - نظام NACL-Na2 SO_4



شكل(23/3) انسداد نهاية الفرن بالخبث



شكل (24/4) تحميل الفرن بالمواد الصلبة

تصميم العملية: Process Design

يتم تصميم الأفران بحيث أنه من ٥ إلي ١٥ % من حجمها الداخلي يكون مشغولاً بطبقة المواد الصلبة. هذه القيمة تم تطويرها خلال خبرة تشغيل طويلة في صناعة الأسمنت والجير. هذه القيمة تسمح بالانتقال الحراري المناسب إلي كل المواد خلال الطبقة. لقد تم تطبيقها في الأفران الدوارة للمخلفات الخطره بدرجات متفاوتة من النجاح. المادة ذات القيمة الحرارية العالية يجب أن يكون لها نسبة امتلاء منخفضة زمن التعرض المناسب والتحكم في درجة الحرارة عند مقطع الدخول. المواد ذات القيمة الحرارية المنخفضة يمكن تحميلها حتي ١٥% ، شريطة وجود طول كافي في الفرن لتسخين كل المادة بشكل صحيح. إذا كان هناك تغير كبير في قوام المادة، فإنه يجب ضبط نسبة التحميل لتتوافق مع المادة.

مخلفات الرماد والخواص الطبيعية الأولية سوف تحدد تأثير التسخين. معظم هذا التسخين يمكن تنفيذه بواسطة انتقال الالتصاق من إنزلاق الحراري أسفل الطبقة. الانتقال الحراري الجيد يتم الحصول عليه عند دحرجة الطبقة إلي أسفل بعد دوران دفع الفرن للمادة علي الجانب شكل (٢٣/٦) هذه الطريقة تعرض مادة جديدة إلي السطح وإلي الحراري.

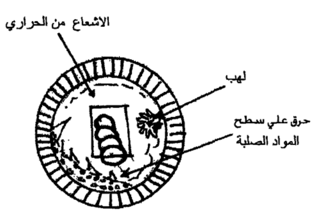
المواد ذات قيمة حرارية عالية سوف تحترق مباشرة بعد وضعها في الفرن. المادة سوف ترسو علي المادة الموجودة مسبقاً في الفرن وتحترق مباشرة علي السطح. هذا يولد درجات حرارة عالية جداً علي الطبقة. إذا كان هناك مواد عضوية متطايرة قريباً من مصدر الحرارة، فإنها يمكن أن تتبخر وتوفر وقود إضافي للحرق. الحوائط الساخنة سوف تدور تحت الطبقة، محدثة تسخين للمادة التي تلتصق مع الجدار.

إذا كانت المادة عميقة جداً أو أن المادة تنزلق إلي أسفل الجنب، فـإن الانتقـال الحراري إلي الجزء الداخلي للطبقة يكون بالتوصيل الحراري فقط (Conduction). هذه آلية انتقال حراري ضعيفة للرماد. الرماد يميل إلي العمل كعازل. المـادة الـسطحية والقاعية التي تلتصق بحوائط الفرن تصبح ساخنة جداً، بينما المادة في الـداخل تظـل باردة. هذه المادة الداخلية قد لا تصل إلي درجات الحرارة المطلوبة لمعالجـة المـادة بطريقة صحيحة. تجهيزات الخلط المعروفة باسم (Lifers) يتم إقامتها لمنع حدوث هـذا الانزلاق.

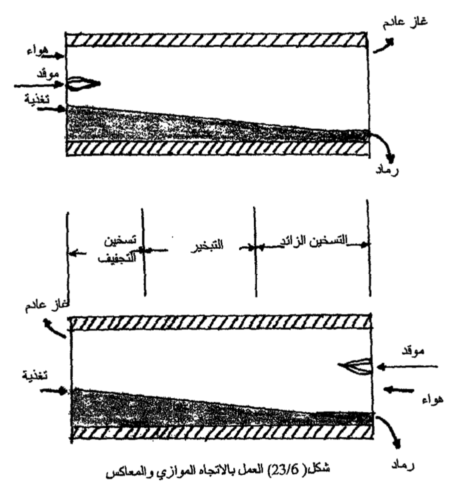
بعض صناع الأفران أقامت طوب الذي يلتصق لتوفير آلية رفع /خلـط لحالـة الطبقة المنزلقة. توجد مشكلتين تصاحب هذا التصميم، بينما الأسطح الممتـدة ترفـع المادة، فإن بعض المادة يتم رفعه إلي القمة وسقوطه خلال اللهب.

هذه المادة تكون عالية السخونة وسوف إما تتبخر أو تصبح قابلـة للالتـصاق (Sticky). المشكلة الثانية هي أن الطوب البارز يصبح عالي السخونة علي خمسة مـن أجنابه الستة، معدل البلي لتلك الأسطح يكون مرتفعاً جداً، والأسطح تكون أكثر ليونـة بسبب درجات الحرارة العالية. بعض المنشآت فقدت الطوب المرفوع خلال شهر واحد من التشغيل. وآخرين أحدث انسداد للمعدة تحت التيار مع المادة الإضافية التي تـسقط في تدفقات مسار الغاز.

الطوب المستخدم لتبطين الفرن يجب أن يتم اختياره ليقاوم كـلا مـن البـرك والعدوانية الكيماوية. الخواص الطبيعية لتدفقات المخلفات يكون بهل تأثير هام علـي الطوب. في حالة التغذية المباشرة للبراميل المعدنية في الفرن فإن الحراريات الأوليـة سوف تتحمل الأثر الكلي لتحميل البرميل بالإضافة إلي الحمل الحراري للتلف الفوري للبرميل. العدوانية الكيماوية للصوديوم والكلور يجب أن تراعي كذلك في عملية اختيار الحراري، بعد وصول الفرن إلي درجة حرارة التشغيل التصميمي، فـإن الحـراري سوف يكون عند درجة حرارة أدني من درجة حرارة خروج الغاز.



شكل(23/5) مقطع في الفرن



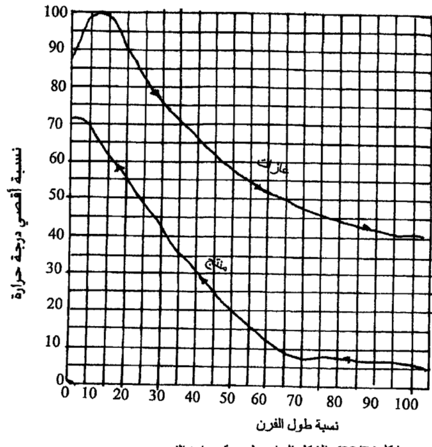
شكل(23/6) العمل بالاتجاه الموازي والمعاكس

بيانات اختيار الفرن: Kiln Selection Criteria

نوع المخلفات هو الذى يحدد نوع الفرن الذى يتم اختياره للتعامل مع تدفقات المخلفات. الفرن يكون إما فرن يعمل بالتيار الموازي أو بالتيار المعاكس (Cocurrent Or Countercurrent). كما هو موضح في الشكل (٢٣/٧) فإنه في حالة فرق التيار الموازي تدخل شحنة نفس النهاية مثل الموقد. كلا من شحنة التغذية للفرن ومنتجات الحرق الساخنة تتحرك إلي الميل السفلي للفرن حيث تخرج من الطرف السفلي. هذا الفرن يستخدم للمخلفات ذات القيمة الحرارية العالية. موقد الغاز أو الزيت يبدأ حرق المادة. مع تحرك المادة إلي الميل السفلي للفرن ، فإن المادة التي تترك (الرماد) تبرد بسبب الفقد الحراري خلال حائط الفرن. عند طرف الخروج فإن المادة قد حولت كل الكربون والهيدروجين إلي غازات. الرماد يسقط إلي فرن استقبال الرماد أو حمام ماء لإكمال عملية التبريد. نواتج الإحتراق يتم توجهها إلي غرفة الاحتراق الثابتة لتنفيذ عملية الاحتراق. درجة حرارة الغاز الخارج تكون أعلا من ١٠٠٠°فهرنهيت. طبقاً للمادة الجارى حرقها في الفرن، فإن درجة الحرارة قد تصل إلي ٢٤٠٠°فهرنهيت.

معظم المخلفات التجارية الخطره والمخلفات المنزلية تستخدم ذلك النوع من المحــارق بسبب المحتوي الحراري العالي للمخلفات.

أفران التيار المعاكس تستخدم للمواد ذات القيمة الحرارية المنخفضة مثل التربة ذات مستويات التلوث المنخفضة. كتلة المادة تتحرك في الاتجاه المعــاكس للغــازات الساخنة. هذا التنظيم يشبه فرن الأسمنت أو الجير. مثل استخدام تلك الأفران للتسخين لمعالجة المادة فإن فرن التيار المعاكس يعمل بنفس الطريقة. المكونات العضوية يــتم دفعها خارج المادة بدون توليد حرارة كافية. كل الحرارة المطلوبة لمعالجة المادة يــتم إمدادها بواسطة الموقد أو مصدر حرارة آخر. تدفقات الغاز الخارج هي عموماً أقــل من ١٠٠٠° فهرنهيت. التوزيع النموذجي لدرجة الحرارة في نوع الفرن هذا موضح في الشكل (٢٣/٨).



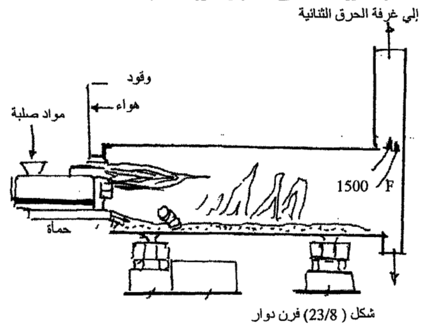
شكل(23/7) الشكل الجانبي لدرجة حرارة الفرن

نظم التغذية (Feed Systems)

نوع وآلية وطريقة تناول تدفق المخلفات يجب أن تتم مراجعته بالتفــصيل قبــل تصميم أو توصيف الفرن. آلية التغذية هي جزء مكمل لعملية الحرق. الشكل الذى بــه

المادة عند وضعها في الفرن يحدد كثيراً من خواص الاحتراق لتلك المادة. كما تم ذكره سابقاً، فإن الفرن يستخدم للتعامل مع المواد الصلبة عموماً انظر الشكل (٢٣/٩).

المادة الصلبة يمكن أن تكون مفككة أو في شكل كتل. إذا كانت المادة مفككة فإن آلية التغذية يجب أن تصمم لإحكام تدفق الهواء. عموما، معدلات التدفق العالية يتم تحقيقها بنظام نوع السير (Belt-type) . المادة في شكل كتل يتم معايرتها علي سير قياسي الذى يعمل علي سرعة عالية نسبياً. يتم نشر المادة خارج السير نحو الفرن. ولكن إذا كانت المادة ذات محتوي عالي من الطفلة فإنها قد تلتصق مع السير مسببة مشاكل في التغذية. السير لا يدخل الفرن ولذلك لا يكون معرضاً لدرجات حرارة الفرن العالية. لذلك فإنه يمكن تصنيعه من المطاط بدلاً من الصلب المقاوم أو أى سبيكة أخرى مقاومة لدرجة الحرارة العالية. هذا النظام يجب أن، يكون له نظام عائق (Baffle) لخفض تدفق الهواء. كثيراً من وحدات لفظ الحرارة (Thermal Dasorbtion) تستخدم أدنى, فتحة و ستاير لتحد من احتجاز الهواء مع شحنة المادة.



شكل (23/8) فرن دوار

العديد من النظم يستخدم نظم التغذية من نوع البريمة (Aurger-type). تلك النظم لها حدود في أن نظام السير ليس مناسباً بسبب الحدود الطبيعية. بالإضافة، فإن تلك الوحدات سوف تمتد في الفرن ولذلك تكون معرضة إلي درجات الحرارة العالية. إذا كانت مادة المخلفات ذات درجة حرارة غليان منخفضة، فإن المخلفات يمكن أن تتبخر خلال البريمة محدثة حالة غير آمنة، علي العكس، فإن المادة يمكن أن تتحول إلي كتل وتحدث انسداداً للبريمة. وهذه حالة متساوية في كونها غير مطلوبة.

السوائل تدخل الفرن إما خلال باثق (Injector) السائل، الموقد، أو في حاويات. عند تداول السوائل، فإن القيمة الحرارية سوف تحدد أين يتم الحقن في الفرن. المواد

ذات القيمة الحرارية العالية يمكن استخدامها لامداد الحرارة للعملية. تلك يمكن استخدامها في الموقد كوقود، حيث يتم توفير الغاز الطبيعي أو الزيت كمصدر للحرارة.

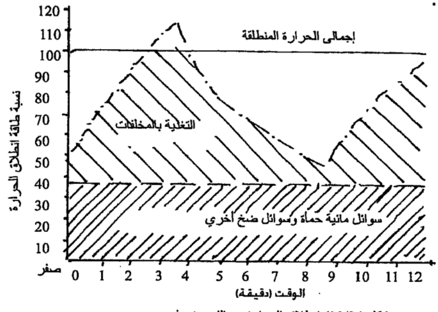
عند استخدام المخلفات كوقود، فإنه يجب مراجعة خواص اللهب بالنسبة للأنواع القياسية لمواد الشحنة الصلبة اللازم إضافتها. إذا كانت القيمة الحرارية لمادة الشحنة عالية أو إذا كانت سوف تتبخر بسرعة، فإن الموقد ذو اللهب الطويل قد يكون مناسباً. إذا كانت المادة ذات قيمة حرارية منخفضة أو إذا كانت تتطلب كميات ضخمة من الحرارة لتبخير المخلفات فإن الموقد ذو اللهب القصير قد يكون مناسباً.

السوائل ذات القيمة الحرارية المنخفضة يمكن كذلك إضافتها علي نهاية حائط الفرن. السائل ذو القيمة الحرارية المنخفضة يمكن استخدامه لتبريد الغاز في الفرن إذا كان عالي السخونة. خواص السائل ذو قيمة حرارية منخفضة يجب أن تناسب طول الفرن والخواص الحرارية للمادة. تدفق السائل هذا عموماً لا يتم حقنه علي نهاية مخرج الغاز. عند هذا المكان لا يمكن التحكم في عملية الاحتراق. بالإضافة إلي أنه في حالة وجود أي مواد صلبة في السائل، فإنها سوف تسقط إلي الرماد مع خروجه من الفرن، بذا تفادي نظام التسخين للفرن.

المواد الصلبة في حاويات (Containerized) يتم تغذيتها خلال نظام الحقن علي دفعات (Patch)، هذا النظام له نظام منحدر سقوط (Chute) أو الكبس (Ram) الذى يغذي الفرن بالمادة. يتم توفير محبس الهواء (AirLocks) لتسمح بالتحكم في الهواء المحتجز. بدون سدادات الهواء علي نظام التغذية فإن فتح الأبواب لإضافة حاويات المواد الصلبة سوف يضيف هواء كثير إلي الفرن والذى إما أن يسرع أو يبطئ عملية الإحتراق. نفخة أو هبة الفرن (Puffing) هو نتيجة سرعة الحرق للمادة بعد إضافة الحاويات.

طريقة تغذية المخلفات والتحكم يجب إحكامها. عند إضافة حاوية الفرن فإنه يمكن أن تطلق كل طاقتها الحرارية في زمن قصير جداً الذى تستغرقه لتحلل الحاوية. وهذا ينتج عنه انطلاق فورى للحرارة الذى يزيد عن قدرات النظام يولد الدخان. تلك النفخة أو الهبة (Puffs) تم دراستها . تاريخ الانطلاق الفوري للحرارة لنظام الحاوية موضح في الشكل (٢٣/٩). من المهم جداً أن خواص التغذية لمادة المخلفات يتم إحكامها جيداً لتأكيد أن معدل انطلاق الحرارة الكلي الفوري لايزداد. حيث أن هواء الاحتراق (مصدر الأكسجين للحرق) يتم امداده علي أساس محكم فإن تلك الأحمال عالية الحرارة يمكنها خفض الأكسجين لحظياً في الفرن. تلف الحراريات يمكن أن ينتج من درجات الحرارة المصاحبة للتحميل الحراري العالي ومستويات الاكسجين التكافئية (Stoichiometric) . توجد الحالة التكافئية هذه عندما يكون هناك الأكسجين الكافي

لتحقيق متطلبات الحرق للمادة. في هذه الحالة سوف لا يكون هناك أكسجين حر متاح في تدفقات الغاز .



شكل (23/9) انطلاق الحرارة من الفرن نموذجي

بيان التصميم: Design Critering

تدفق المادة خلال الفرن الدوار يتحدد بميل الفرن، سرعة الدوران، وخواص المادة عند درجات حرارة تشغيل الفرن. الفرن ينشأ علي ميل خفيف بحيث أن طبقة المواد الصلبة تتقدم خلال الفرن بواسطة الجاذبية الأرضية، مع دوران الفرن فإن المادة تتبع الدوران لحين سقوطها أو تنحدر إلي أسفل الجدار. الجاذبية سوف تدفع المادة للسقوط عند النقطة التى تتحرر بالجدار. التحرك إلي الأمام مرتبط مباشرة بميل الفرن. الحركة الأمامية للمادة خلال الفرن تم إعلائها في عام ١٩٢٧. زمن المكوث في الفرن يعرف بالآتي:

$$T = \frac{106.2\sqrt{\theta}}{SDN}$$

حيث :

T = زمن المكوث / الدقيقة.

θ = الزاوية الديناميكية للاستقرار (In Repose).

L = طول الفرن بالقدم.

S = ميل الفرن ، قدم/قدم.

N = سرعة الدوران للفرن، لفة في الدقيقة.

D = القطر الداخلي (قدم).

زمن المكوث القياسي يتم إحكامه بواسطة دوران الفرن. زمن المكوث للمحارق التجارية للمخلفات الخطره يتراوح ما بين ١٥ دقيقة إلي ساعتين لأفران التدفق المعاكس كحد أقصي. سرعة الدوران تتراوح ما بين ٠,١٥ إلي ٢,٥ لفة في الدقيقة. الطول عادة يتراوح من ١٥ إلي ٦٠ قدم للأفران ذات التيار الموازي (Cocurrent). الأفران ذات التيار المعاكس تكون بطول حتي ١٢٠ متر للحصول علي زمن مكوث إضافي.

زاوية الاستقرار الديناميكي تم تطويرها لتطبيقات الأسمنت. وهي تصنف ما بين ٣٠° إلي ٤٥°. خواص المخلفات الخطره لا تسمح بالاستخدام المتجانس لزاوية الاستقرار الديناميكية. بسبب عدم التجانس تستخدم الزاوية ٤٠°م. ميل الفرن هو عادة ما بين ٠,٠١ إلي ٠,٠٧ قدم / القدم. الميل عموماً علي الجانب السفلي للأفران عالية الدوران لتوفير الوقت الكافي للتبخير التام للمواد العضوية في المادة. إذا كان الميل حاداً فإن المادة سوف تخرج من الفرن قبل معالجتها تماماً. المواد الضخمة تتطلب ميل منخفض للفرن لتأكيد أن المادة لا تخرج من الفرن بسرعة.

نواتج الإحتراق تظل في الفرن لفترة قصيرة جداً. بسبب الوقت القصير والسرعة المنخفضة للغاز، فإنه يوجد خلط قليل للغاز خلال الفرن. الهواء الذى يدخل النظام قد لا يختلط مع كل المواد العضوية المنبعثة بالمخلفات. الطبقات الساخنة والباردة سوف توجد خلال الفرن. كل الغازات يجب معالجتها بواسطة غرفة الاحتراق الثانية لأكسدة كل المواد العضوية المتبخرة في تدفقات الغاز بطريقة صحيحة.

معالجة المادة خلال الفرن يتطلب مصدر حراري، الأفران المصممة لتصنيع الأسمنت والجير تستخدم موقد طويل اللهب لتوفير الحرارة المتجانسة لمسافة طويلة خلال الفرن. محارق المخلفات الخطرة لمعالجة المواد ذات القيمة الحرارية المنخفضة تعمل بنفس الطريقة تحتاج إلي موقد مماثل. إذا كانت القيمة الحرارية عالية، فإن عملية الاحتراق تكون ذاتية الاستمرار. الموقد طويل اللهب ليس مناسباً لهذا الاستخدام. يلزم كموقد قصير اللهب لاشعال المادة وتوفير لهب مستقر لفحص اللهب (Flame Scanner). بسبب التغير الكبير في المخلفات المضافة في الفرن، فإن الموقد يجب أن يصمم لضمان احتراق المادة.

طريقة إضافة الهواء سوف تؤثر علي خواص الإحتراق في الفرن. إذا كان كل الهواء يتم إضافته خلال الموقد، فإنه سوف يكون نقص في الأكسجين علي السطح الصلب. مكان إضافة الهواء سوف يؤثر كثيراً علي خواص الاحتراق خلال الفرن. إذا كان الأكسجين في الهواء لا يختلط مع المادة القابلة للإحتراق ، فإن كل الحرارة المتاحة لا يتم إطلاقها في الفرن.

توجد طرق عديدة لإضافة الهواء إلي الفرن التي لا تفيد عملية الاحتراق. بسبب الحدود الميكانيكية لعوازل الفرن، فإن الهواء سوف يدخل الفرن خلال كل اللحامات الأمامية و الخلفية. قياسات الأكسجين للنظم ذات ضعف العزل أعطت أمن زائف عن وجود الاكسجين الكافي خلال الفرن لإطلاق كل الحرارة المتاحة جيداً. باب التغذية بالحاوية له كذلك مصدر عدم الإحكام لإضافة الهواء. نظم فرن الإحتراق جيد التصميم قد دفعت فتحات دفع الهواء علي موقد نهاية الحائط. تلك الفتحات (البوابات) تكون متصلة بنافخ هواء الاحتراق لتوفير تدفق الهواء الذى يدفع الهواء إلي الطبقة ويعزز عملية الاحتراق. هذا النوع من النظم يناسب المواد ذات المحتوي الحراري العالي.

بعض النظم يتم تصميمها لتعمل تحت ظروف دون التكافؤ الكيماوي (Substio chrometric) أى في حالة نقص غاز الأكسجين. لا يوجد أكسجين أو أدني أكسجين في الغاز الخارج من الفرن. الفرن يعمل تحت هذه الظروف لزيادة طاقته لتداول المواد خلال خفض سرعة خروج الغاز. الطريقة التبادلية لخفض سرعة الغاز هي من خلال التغذية بالأكسجين. كلا تلك التقنيات تم استخدامها مع محدودية النجاح لنظام المخلفات الخطره بسبب التغير الكبير في تدفق المخلفات. الاستخدامات الناجحة لها تدفقات مخلفات ثابتة ، متناغمة.

الغازات العادمة التي يمكن أن تلوث البيئة يتم التعامل معها بالتقنيات المقررة في هذا المجال.

الفصل الرابع والعشرون

الحرق بطبقة التميؤ

Fluidized Bed Incinration

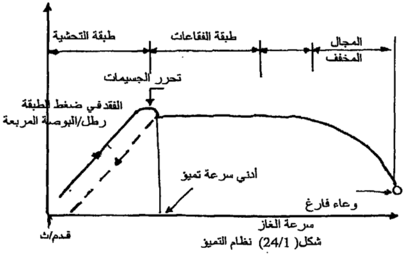


١. مقدمة:

رغم أن هذه التقنية تم اختراعها في أواخر القرن التاسع عشر فإن عمليات التصنيع بطبقة التميؤ استخدمت في عام ١٩٤٠ حيث كان الاستخدام الناجح علي مستوي كبير للتكسير التحفيزي بطبقة التميؤ.(Fluidized Bed Catalytic Cracking) لمشتقات البترول الثقيلة إلي الجازولين وتغويز الفحم (Gasification). فلقد تم استخدام هذه التقنية في كثير من العمليات الصناعية متضمنة التصاق الصلب – الغاز. بالإضافة إلي حرق المخلفات ، فإن الاستخدام الرئيسي يشمل التجفيف (البوتاسا، الفحم، المنظفات)، تحميص خام البيريت وتكلس (الحجر الجيري، صخر الفوسفيت، الكربون المنشط) ، حرق الفحم، تغويز الفحم، تفاعلات (التكسير بالتحفيز للهيدروكربونز) هضم السيليكون، وتخليق عدد من الكيماوية الهامة التجارية مثل (Acetonitrile)، واستخدام التغطية بالمسحوق، كل تلك العمليات تعتمد علي ميزه وحيدة التي توفرها طبقات التميؤ وهي حالات ثبات درجة الحرارة (Isothermal) خلال الطبقة، القصور الذاتي الحراري العالي، الخلط الجيد مع معدلات انتقال حراري عالية.

ظاهرة التميؤ يمكن وصفها باختصار كالآتي بالإشارة إلي الشكل (٢٤/١)، في حالة تدفق غاز إلي أعلا خلال طبقة حاملة (Supported) من الجسيمات الصلب المحتواه في وعاء ، فإن الفقد في الضغط المقاس عبر الطبقة سيزداد مع تدفق الغاز لحين الوصول إلي نقطة معينة ، التي عندها يصل الفقد في الضبط إلي أقصاه، ينخفض ببطء، ويصبح تقريباً مستوياً، ثم عندئذ يهبط بشدة. عند النقطة القصوي، تبدأ الجسيمات في الانفصال كل عن الأخرى بسبب قوة السحب التي يسببها تدفق الغاز. عند النقطة حيث يصبح المنحني مستوياً، فإن الجسيمات تعتبر أنها غير محتجزة وعالقة بطريقة فردية في تدفق الغاز. وزن الطبقة عندئذ يتم موازنته (Palamced) بقوة السحب، ويوصف النظام بأنه قد وصل إلي أدني سرعة تميؤ أو حالة تميؤ أولية.

الزيادة في معدل الغاز ينتج عنها تكوين فقاعات التي تقلب بشدةمجال التميؤ المحـيط. عندئذ فإن طبقة التميؤ تعمل مثل السائل- مستوي السطح ملاحظ بوضوح ويظل أفقياً عند ميل الطبقة، الأغراض الصلبة سوف إما أن تطفو أو تـسقط، طبقـاً لكثافتهـا ، والمستوي سوف يساوي بين قسمين مرتبطين ببعض.



شكل(24/1) نظام التميؤ

في حالة استمرار معدل الغاز في الزيادة، فإن الفقاعات (Bubbling) تصبح أكثر شدة، وحجز المواد الصلبة خارج طبقة التميؤ يصبح أكثر وضوحاً لحين الوصول إلي حالة التميؤ السريع ، حيث تبدأ كل الجسيمات الصلبة في التحرك خارج الطبقة، حتي مع استمرار التدرج الرأسي في الكثافة. عندما تقترب سرعة الغاز الـسطحية قيمـة تساوي تقريباً ٢٠ ضعف أكبر عن سرعة السقوط الحر النهائية لجـسيم ممثـل فـي الطبقة، فإن الجسيمات تصبح مشتته باتساع فـي المجـال الغـازي بـدون تطـابق (Stratification) ويحدث انتقال هوائي (Pneumatic).

حرق المخلفات الصلبة باستخدام طبقات التميؤ هو تكنولوجيا مطبقة في كثير من المنشآت. معظم التطبيقات تتضمن حرق الحمأة الناتجة من المعالجة البيولوجية لميـاه الصرف المنزلي والصناعي في غرف الحرق ذات طبقة الفقاعات التي اسخدمت منـذ عام ١٩٦٢. إلي درجة أقل، استخدمت طبقات التميؤ كذلك لحرق المخلفات الـصناعية الخطره حيث مازالت التقنية المطبقة هي محارق الأفران الدواره وحقن السائل.

معظم استخدامات حرق المخلفات تعتمد علي غرف الحرق بطبقـة الفقاعـات (BBC's) (Bubbling Bed Compustors) . استخدام غرف الحرق بالطبقة الدوارة (CBC'S) لمعالجة المخلفات كانت محدودة للنظم المنقولة ومصممة لعلاج التربة الملوثة. سـيتم مناقشة كلا نوعي غرف الاحتراق.

٢. غرف الإحتراق بفقاعات طبقة التميؤ:

Bubbling Fluid-Bed Compustors

غرفة الإحتراق بطبقة الفقاعات تتكون من وعاء أسطواني أو مستطيل مبطن بالحراريات ويحتوي علي صندوق هواء (Wind Box) حيث يتم دخول هواء التميؤ، موزع الذى يحقق التوزيع المتجانس لهواء التميؤ فوق مقطع الوعاء، طبقة تميؤ من مادة خاملة (مثل: الرمل مادة حرارية ذات درجة حرارة عالية مفتته)، ومقطع التحرر أو الخلوص(Free Board).

حيث الحبيبات الدقيقة المنقاة (Elutriated Fines) يتم إعادة حجزها والسماح لها بالعودة إلي الطبقة حيث تحدث الأكسدة لأى مواد عضوية لم تحترق.

يتم إدخال المخلفات إلي طبقة الفقاعات الساخنة ذات مادة الحراريات الخاملة المفتتة (مثل سيليكات الألومنيوم) خلال فتحات حقن موضوعة إما أسفل أو فوق سطح الطبقة. المواد الصلبة أو شبه الصلبة تكون متجانسة مع سائل المخلفات مكونة ردغة قابلة للضخ مناسبة للحقن المباشر في الطبقة. إضافة البنتونايت أو مخفف آخر للزوجة عادة يكون ضرورياً وذلك لاستمرار المواد الصلبة في حالة عالقة. أقصي حجم لحبيبة المادة الصلبة يكون عادة في حدود ثلاثة أرباع البوصة، أساساً طبقاً لخواص معدة تداول المواد الصلبة. بالنسبة للطبقات ذات القطر الكبير، يكون من الضروري العديد من أجهزة الحقن لتأكيد التوزيع الكافي لتغذية المخلفات. الحاقنات (Injectors) قد يبرز في الطبقة إلي المحيط لدائرة ذات مساحة مساوية. يمكن تغذيتها فوراً بواسطة طلمبات أو من حلقة تجميع خارجية للتغذية عند الحقن، فإن خليط تغذية المخلفات ينتشر سريعاً خلال الطبقة مع حدوث كل من الجفاف، التحلل الحراري (Pyrolysis)، الاحتراق في وقت واحد مع التشتت. محتوي طبقة التميؤ بالفقاعات من المواد القابلة للاحتراق هو نموذجياً أقل من ١% بالوزن. بالنسبة للمواد ذات الطاقة العالية فإن الوقود الإضافي ليس ضرورياً. درجة حرارة الاحتراق في هذه الحالة هي عادة يتم إحكامها بالهواء الزائد، رغم أن إحكام محتوي الماء لخليط التغذية أو الحقن المباشر للماء البارد المرزز تم استخدامه، درجات الحرارة فوق الطبقة يحتمل أن تكون أعلا قليلاً عن درجات حرارة عمل الطبقة بسبب أكسدة المواد العضوية المتطايرة فوق الطبقة وترويق الدقائق القابلة للاحتراق.

التغذية بالمخلفات يجب أن لا تحتوي علي مستويات عالية من العناصر القلوية ذات درجة حرارة الانصهار المنخفضة والتى تسبب تكتل للجسيمات وتؤدي إلي سقوط الطبقة أو تكوين رواسب زائد علي الجدار والتي بالتالي تؤدي إلي مناطق آسنة غير

مرغوبة وسوء توزيع للتدفق. أقصي درجات حرارة للطبقة موضحة في الجدول (٢٤/١) هي نموذجيا محدودة بتركيز العناصر القلوية ذات الانصهار المنخفض. إضافات مثل طفلة الكاولين استخدمت لخفض الأصهوريات (Eulectics) ذات درجة حرارة الانصهار المنخفضة. التقليب العنيف بواسطة تصادم الفقاعات يزيد إلي حد كبير الانتقال المادي والحراري، وبذا خفض درجة الحرارة اللازمة للحصول علي كفاءة التدمير والإزالة المطلوبة. درجات الحرارة المنخفضة تنتج وفرة في الوقود نسبة إلي الأنواع الأخري من تجهيزات الحرق، علي الأقل لتلك الحالات حيث يلزم حرق وقود إضافي لاستمرار درجات حرارة الحرق المطلوبة. عدم وجود مقدمة اللهب وتجانس درجة الحرارة ينتج عنه انخفاض توليد (NOx)، الذى يساعد علي خفض تكوين منتجات ذات إحتراق غير كامل خلال الطبقة. يمكن إضافة الحجر الجيري إلي الطبقة لإزالة كلوريد الهيدروجين ، الكلور، ثاني أكسيد الكبريت ومركبات حامضية أخرى من الغاز العادم، ولكن هذا ينتج عنه ضرورة سحب جزء من الطبقة لمنع تراكم هاليدات الكالسيوم ذات درجة حرارة الانصهار المنخفضة والهدر (Wastage) (أو الفصل والتدوير) لمادة الطبقة الحرارية الخاملة. لهذا السبب فإن إزالة الأحماض تتم في معدة الغسيل تحت التيار.

إذا كان الغاز الخارج محتوياً على دقائق بكمية كبيرة فإنه يمكن استخدام سيكلون خارجي. مثل هذه الدقائق (Fines) يتم توليدها باستمرار نتيجة تآكل وبري الجسيمات الخاملة وتكون الرماد الطائر خلال عملية الاحتراق. الغاز العادم الساخن يجب أن تسير نحو تجهيزه استعادة الحرارة مثل المسترجعات (Recuperator) وذلك للتسخين المسبق لهواء التميؤ القادم أو غلاية الحرارة العادمة قبل التنظيف، مراحل نظافة الغاز تزيل أى أحماض متبقية، الجسيمات الدقيقة، وكذلك Dioxine , Poly chlorinated Dibenzo Furans الذى يمكن أن يتكون خلال التبريد المتدرج للغاز في تجهيزه استعادة الحرارة. مراحل نظافة الغاز قد تتكون من تبريد القاع البارد التقليدي Dry Bottom Quench يليه مجموعة غسيل بالفنشوري/ أو طبقة الحشو (Packed)أو مجفف الرش الوميضي (Flash Spray) يليه مرشح الكيس (Bag House) . كذلك يمكن استخدام تجهيزات التخلص من سحابة البخار لتحسين الرؤية. غرف الحرق بطبقة الفقاعات يمكن أن تعمل تحت ضغط موجب أو ضغط سالب. لمنع التسرب للمواد السامة إلي الخارج خلال لا يقل عن غلاف محكم، يعمل عند ضغط سالب قليلاً هو المطلوب عموماً. العمل بالضغط السالب يتم توفيره بنظام الدفع – الجذب (Push-Pull) الذى يستخدم نافخ هواء التميؤ واستخدام مروحة دفع لتيار الهواء علي تحت التيار لمدخنة مراحل نظافة الغاز.

المجالات النموذجية ومفتاح التصميم ومعايير الأداء تم تلخيصها في الجدول (٢٤/١). القيم التي تم توفيرها هي للاسترشاد فقط. تصميم كل نظام يجب أن يتضمن تقدير تفضيلي لطبيعة وتغيرات المخلفات ومكوناتها. نظام غرف الحرق بطبقة

الفقاعات موضح في الشكل (٢٤/٢) وهو قادر علي معالجة المخلفات من المواد الصلبة، الحمأة ، الردغة، وكذلك السائلة عند أقصي معدل تغذية ٨,٥ طن في الساعة. غرفة حرق طبقة الفقاعات لها مقطع مستطيل (٧,٥ قدم في ١٥ قدم)، ارتفاع ٦٠ قدم، وانطلاق الحرارة بمعدل مليون وحدة حرارية في الساعة. الغاز الخارج يتم إرساله إلي التسخين المسبق لهواء التميؤ ويحدث له نظافة من الأحماض يليه مرشح من النسيج مثل الكيس لإزالة الغبار.

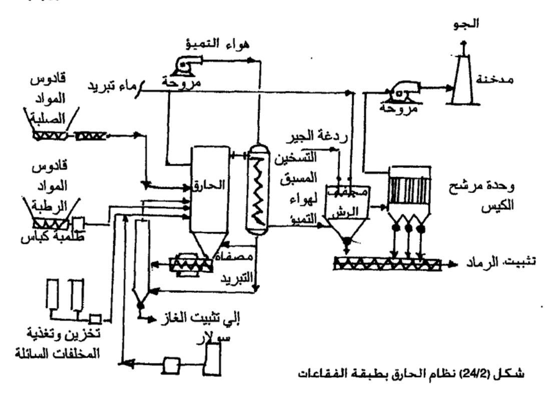
جدول (٢٤/١) موجز لمعايير التصميم والتشغيل لغرف حرق المخلفات الخطره بطبقة الفقاعات

المعيار	الوحدات	المجال المثالي	ملاحظات
١	٢	٣	٤
درجة حرارة تشغيل الطبقة	درجة فهرنهيت	١٢٠٠–١٨٠٠	١٣٠٠–١٥٠٠ للحمأة العضوية، ١٤٧٥ إلي ١٥٥٠ للمخلفات الخطره
درجة حرارة الطبقة المتدرجة	درجة فهرنهيت	٩–١٥	بالنسبة لنظام توزيع الهواء جيد التصميم
حرارة التحرر أو الخلوص عمق طبقة التمدد	درجة فهرنهيت قدم	١٥٠٠–٢٢٠٠ ٤–٨	النموذجي ١٧٠٠
تمدد الطبقة	٪	٣٠–١٠٠	من حالة السقوط
سرعة الغاز السطحي	قدم / ثانية قدم/ ثانية*	٤–١٠ ٢–١٥	مأخوذ عند الموزع ٢–١٠ ضعف السرعة النهائية للجسيمات في الخلوص
متطلبات الهواء الزائد	٪	٥٠–١٠٠	
الحجم مكوث خلوص الغاز	 ثانية	 ٢–٤	
الوقت الانخفاض في ضغط الموزع	 ٪	 ٢٥–٤٠	 ٣٥٪
انبعاث CO	جزء في المليون	٥–١٠٠	كمؤشر لكفاءة الإزالة
انبعاث NOx	جزء في المليون	٢٠–٢٥٠	يعتمد علي محتوي المخلفات من النيتروجين
انبعاث HC	صفر – ٥		

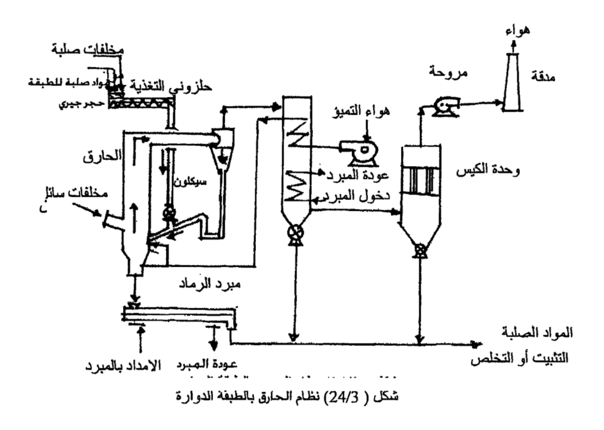
٣. غرف الحرق بطبقة التدوير: Circulating Bed Compustors

غرف الحرق بطبقة التدوير تعمل بنظام طبقة التميؤ السريعة، حيث طبقة المواد الصلبة المتحركة توفر الاضطراب اللازم للأكسدة المؤثرة للمواد القابلـــة للإحتـــراق. علي عكس طبقات الفقاقيع الثابتة، فإن غرف الحرق بطبقة التدوير تعتمد علي طبقـــة التميؤ المتحركة من المواد الصلبة لتوفير الانتقال المادي والحـــراري المـــؤثر عنـــد درجات الحرارة العالية. تقنية غرف الحرق بطبقة التدوير تطورت في عـــام ١٩٨٠، حيث كان الاستخدام الرئيسي لهذه التقنية هو توليد البخار خـــلال الاحتـــراق الجـــوي للفحم، الفحم الخشبي (Peat)، الأنثراثيت، الخشب المخلفات المنزلية ومواد صلبة أخرى من الوقود الصلب.

الشكل (٢٤/٣) مخطط لنظام غرف الحرق بطبقة التدوير لاستخدامات المخلفات الخطرة. يتم تأسيس تدوير المادة الصلب في الحلقة المكونة من (١) وعاء الحـــارق، حيث تحتجز المواد الصلبة نحو تدفق غاز متحرك إلي أعلا (٢) سيكلون- حلزونـــي حيث معظم المواد الصلبة تنفصل من الغاز العادم الساخن (٣) ساق عـــزل الارتـــداد (Return Seal Leg) التي تصل قاع السيكلون إلي وعاء الحرق. المخلفات الصلبة (أقـــل من واحد بوصة) يتم حقنها باستخدام المغذي الحلزوني إلي ساق العـــزل (Seal . Leg)، حيث تلتصق مع المواد الصلبة الساخنة المفتتة، العائدة إلي الحارق من السيكلون. في ساق العزل المواد الصلبة الساخنة المتحركة إلي أسفل تظل في المجال الكثيف لنظـــام التدفق "التصاق-انزلاق" "Srick-Slip" ، الذى يساعد في سرعة التسخين وتشتت التغذية مع التبخير الجزئي للمواد القابلة للتبخر، التغويز، التحلل الحراري، وكذلك عمليـــات الاحتراق كل ذلك يحدث في توقيت واحد. تدفقات التغذية السائلة أو الردغـــة (Slurry) يتم حقنها مباشرة في وعاء غرفة الحرق، والتى تكون بمقياس نموذجي ٦٠ قـــدم فـــي الارتفاع ، ١,٥ إلي ٣ قدم بالنسبة للقطر الداخلي السرعة السطحية للغاز فـــي غرفـــة الحرق تظل عند ٢٠ قدم/الثانية تقريباً. الخلط العنيف ينتج في حالات ثبـــات درجـــة الحرارة تقريباً لكل الحلقة حيث درجة الحرارة تظل عند ١٤٥٠ -١٦٠٠ درجة فهرنهيت وفي عدم الحاجة إلى ما بعد الموقد (After Burner) . زمن المكوث النمـــوذجي هـــو ٢ ثانية للغازات وحتي ٣٠ دقيقة للمواد الصلبة.



شكل (24/2) نظام الحارق بطبقة الفقاعات



شكل (24/3) نظام الحارق بالطبقة الدوارة

بالنسبة للاستخدام في مجال المخلفات الخطره فإن المواد الصلبة لطبقة التـدوير يمكن أن تكون من الرمل، أو مادة حرارية مطحونة. في حالـة اسـتخدامات نظافـة التربة، تكون التربة هي مادة الطبقة. إضافة كميات صغيرة من الحجر الجيري يحكـم الحموضة. لذلك نظافة الغاز العادم بعد السيكلون تظل تتطلب مرشح الغبار من نظـام كيس النسيج لازالة الغبار. لإمكان استخدام كيس الترشيح التقليدي فإنه يتم تبريد الغاز العادم إلي ما دون ٥٠٠ درجة فهرنهيت. جزء من المواد الصلبة الدوارة يتم سحبه من آن إلي آخر باستخدام ناقل حلزوني للتبريد لتجنب تراكم المواد الـصلبة، الرمـاد، أو العناصر القلوية في حلقة التدوير.

النظام قد أظهر إمكان كفاءة تدمير وإزالة بنسبة ٩٩,٩٩٩٩% مع (Poly Chlorinated Pyphenol) والمركبات الأخرى المكلورة التي يصعب تدميرها. مواد أخرى تم معالجتها بنجاح متضمنة بطانة المواد من أوعية من الألومنيوم، والذى يحتوي أملاح الـسيانيد أملاح الفلوريد، الكيماويات المساعدة، مواد الذخائر ، والتربة الملوثة بالهيدروكربونز.

الفصل الخامس والعشرون

استخدام المخلفات الخطرة كوقود للغلايات



قابلية الاستخدام لإشعال المخلفات: Applicability of Waste Firing

التدمير الحراري للمخلفات الخطره خلال الاشعال المشترك (Cofiring) مع الوقود التقليدي في الغلايات يستخدم علي نطاق واسع في الصناعة. يمكن أن يكون طريقة اقتصادية ومعتمدية للتخلص من المخلفات في الموقع بينما تتم استعادة الطاقة من حرارة احتراق المخلفات. من وجهة نظر المعدات المعدنية، فإن الإشعال المشترك قابل للاستخدام علي نطاق واسع لأنواع التصميمات الغلايات وأنواع الوقود المستخدم في صناعات إنتاج المخلفات. إستخدام الإشعال المشترك لتصميمات الغلايات ذات أنبوب اللهب (Fire Tube) ذات أنبوب الماء (Water Tube) وباستخدام الغاز والزيت والفحم كوقود تقليدي. مواد المخلفات يتم عادة اشعالها كوقود بديل بمواقد مستقلة أو بمدفع الترزيز (Atomizer Gun) وليس بالخلط مع الوقود التقليدي. في ذلك السياق فإن التعديلات للاشعال المشترك للمخلفات ليس أكثر تعقيداً عن تطوير الغلاية للاشعال الثنائي للوقود. رغم أن بعض الغلايات تحصل علي جمع مدخلات الحرارة من اشعال المخلفات، فإن مدخلات المخلفات من ١٠-٢٥ % من المدخلات الكلية هو النموذجي بشكل أكثر. المخلفات ذات حرارة احتراق أكبر من (٥٠٠٠ وحدة حرارية/الرطل، ١١٦٠٠ كيلو جول/ كجرام) هي المناسبة للإشعال المشترك.

القيود علي كمية المخلفات التي يتم إشعالها المشترك قد يكون بسبب مكونات معينة، مثل الكلور ، المعادن الثقيلة، المواد الصلبة العالقة والتي يمكن أن تنشط التآكل، وترسيبات وأوساخ مترسبة لأنابيب الغلاية (Fouling)، أو البري لمكونات نظام توصيل المخلفات. تلك التأثيرات هي الاعتبار الهام عند تقييم جدوي الإشعال المشترك. من وجهة النظر البيئية فقد أظهرت العديد من الاختبارات الحقلية أن الغلايات لها كفاءات لتدمير المخلفات مقارنة لتلك المستخدمة في المحارق وعلي الأداء الجيد للغلاية.

تكنولوجيا الاشعال المشترك للمخلفات: Waste Cofiring Technology

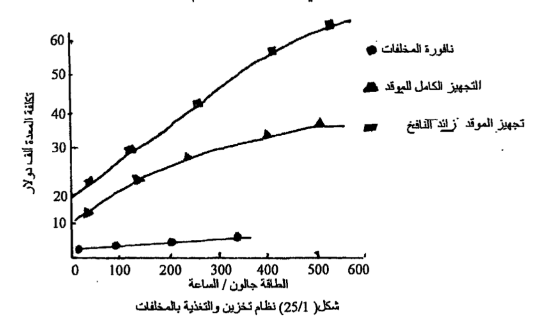
تكنولوجيا الاشعال المشترك للمخلفات الخطرة، كانت بتاريخ سابق لقوانين التخلص من المخلفات الخطره، حيث تعود إلي الوقت حيث كان يتم حرق المخلفات

لقيمتها الحرارية. التكاليف الرأسمالية وتكاليف التشغيل المصاحبة كوقود بديل، ومع النوعية لوقود المخلفات، تم معادلته عادة بقيمة الحرارة التي تم استعادتها، في عام ١٩٨٣ تقريباً تم حرق حوالي ٧٠٠,٠٠٠ طن من المخلفات الخطره في الغلايات (في الولايات المتحدة). معظم تلك المخلفات كانت مخلفات سوائل عضوية منتجة من الصناعة الكيماوية وتم اشعالها في الموقع. الجدول الآتي يبين أن تكنولوجيا الإشعال المشترك مستخدمة علي نطاق واسع خلال الغلايات المستخدمة في الصناعات الكيماوية.. الوقود التقليدي المقابل لتلك الغلايات هو ٤٦% غاز طبيعي، ٢٦% فحم، ٢٤% بترول، ٤% خلافه. مدخل حرارة الغلايات عند النهاية السفلي لطيف القدرة الإنتاجية، أقل من حوالى ٩ ميجاوات (٣٠ × ١٠^٦ وحدة حرارية / الساعة) ، تكون غالباً غلايات من نوع أنبوب اللهب بالموقد الواحد (Single Burner Fire tube) والتي يتم اشعالها كلية علي الغاز والزيت. مجال القدرة المتوسطة للغلايات من ٩ إلي ٧٣ ميجاوات (٣٠ × ١٠^٦ إلي ٢٥٠ × ١٠^٦ وحدة حرارية بريطانية) هو غالباً بتصميمات موقد واحد وماسورة مياه (Water Tube) معزولة لإشعال الغاز والزيت، مواقد آلية ماسورة مياه لحرق الفحم Water Tube Stokers For Coal Firing . بعض الوحدات القديمة في مجال القدرات هذا هي بتصميمات المواقد المتعددة ذات التشييد الميداني (Field Erected) بوحدات عديدة تحولت من حرق الفحم مازالت في الاستخدام. أكبر الوحدات أكبر من ٢٥٠ وحدة حرارية في الساعة أو أكبر من ٧٣ ميجاوات هي تصميمات المواقد المتعددة بالتشييد الميداني. لحرق الفحم، مع زيادة القدرة التصميمية فإن الوحدات تزداد بالحرق العالق (Suspension Fired) بالفحم المطحون، أكثر من الحرق الآلي.

جدول (٢٥/١) عند الحرق في الصناعة الكيماوية التوزيع بقدرات الغلاية

حرق المخلفات في مجال قدره ٪	قدرة الغلاية	
	مليون وحدة حرارية /الساعة ($10^6 Btu/h$)	ميجاوات (MW)
0.2	10>	2.9>
١١	١٠–٥٠	٢,٩–١٤,٦
٦	٥٠–١٠٠	١٤,٦ –٢٩,٢
٢٤	١٠٠–٢٥٠	٢٩,٢ – ٧٣
٥٨	73<	250<

لمعظم الانشاءات القديمة بالاشعال المشترك، كانت قدرة الاشعال المشترك تـم تعديلها لإدخال تحسينات (Retrofitted) بعد تشغيل وحدة الغلاية. زاد للوحدات الجديدة، إحتواء متطلبات الإشعال المشترك في تدبير مواصفات للغلاية. الشكل (٢٥/١) مخطط التعديل لإدخال التحسينات للوقود العام للغلاية متعددة المواقد، تفاصيل التصميم لإدخال التحسينات ستناقش في البند التالي. تقريباً كل الغلايات ذات الإشعال بمخلفات سـائله تستخدم نظم مماثلة، حيث فيها يتم إدخال المخلفات إلي الغلايات منفصلاً عن الوقـود التقليدي إما خلال موقد خاص للوحدات متعددة المواقد، أو خلال وحدة ترزيز منفصلة لتصميم الموقد الواحد. مقادير التسخين للمخلفات المحترقة في الـصناعة الكيماويـة موجزة في الجدول (٢٥/٢). لقد ثبت أن ٦٥% للحرق للمخلفات في الغلايات يـساهم بنسبة ٢٥% أو أقل لمدخل الحرارة إلي الغلاية حيث يتم اشعالها.



شكل(25/1) نظام تخزين والتغذية بالمخلفات

جدول (٢٥/٢) القيمة الحرارية للعادم المحروق في الصناعة الكيماوية

المحتوي الحراري للمخلفات		نسبة إجمالي المخلفات التي احترقت
كيلو جول /كجرام	وحدة حرارية/الرطل	
4640>	2000>	0.1>
١١٦٠٠—٤٦٤٠	٥٠٠٠—٢٠٠٠	٠,٥
٢٣,٢٠٠—١١٦٠٠	١٠٠٠٠—٥٠٠٠	١٣
٣٤٨٠٠—٢٣٢٠٠	١٥٠٠٠—١٠٠٠٠	٥٥
34000<	15000<	٣١

رغم أن إحصائيات الصناعة أظهرت الاشعال المشترك أنه يستخدم عادة، فإن الاستخدامات العادية هي فقط جزء من إمكانيات تدمير المخلفات. إتلاف المخلفات Waste Destruction) في ١٩٨٣ لحوالي ٧٠٠٠٠٠ طن أقل من ٠,٥ من إجمالي المخلفات المنتجة التي تقدر بحوالي ٢٦٤ مليون طن. بالاشتراك مع الحرق Incineration) والذى يمثل أقل من ٢% من المخلفات المنتجة. يقدر أن ١٥ % من المخلفات المنتجة لها قيمة حرارية كافية ليمكن إتلافها حرارياً، الطاقة الاضافية في المحارق تقدر بمليون طن،أو أقل من ٠,٥ من إجمالي المخلفات المنتجة. بالمقارنة، فإن قدرة الغلايات الصناعية للاشعال المشترك (Cofiring لم يتم بذلها (Untapped أو استخراجها ، مع مدخلات حرارة العادم العادية المقدرة لأقل من ٠,٥ % للطاقة المشيدة في الصناعة الكيماوية. الاعتبارات الهامة المتعلقة بفاعلية استخدام طاقة الغلاية المتاحة للإشعال المشترك للمخلفات موضحة بالجدول (٢٥/٣).

التصميم واعتبارات التشغيل:

المكونات واعتبارات التشغيل في الغلاية المحسنة أو الموجودة، أو توصيف غلاية جديدة للإشعال المشترك للمخلفات هي:

- تخزين ونقل المخلفات.
- تعديلات الموقد.
- تشغيل الغلاية.
- الأمان.

تجهيزات التحكم في تلوث الهواء يمكن كذلك إضافتها أو تعديلها لحرق المخلفات الصلبة، أو في حالة المخلفات ليست علي غير العادة عالية المحتوي من الكلور، المعادن، المواد الصلبة العالقة. فإن الاعتبارات المدققة للتصميم والحد الذى تؤثر به تلك الاعتبارات علي معدل حرق المخلفات، أو اقتصاديات حرق المخلفات، يتوقف علي مجالات الخواص الكيميائية والطبيعية لتلك المخلفات، خواص المخلفات هذه يجب تقييمها لتصميم معين للغلاية واستخدامات وحدة الانتاج لتقدير مدى توافق المخلفات مع الغلاية، ومدى الآثار الضارة للحرق المشترك.

العموميات والحدود المطلقة كما في حالة عملية التشغيل المقبولة عادة تكون غير مناسبة ، كل حالة تحتاج إلي إعادة النظر مع مائع الموقد أو الغلاية.

تخزين ونقل المخلفات

نظام التخزين والنقل الموضح في الشكل (٢٥/١) هو مثالي للاستخدامات الصناعية للحرق المشترك رغم أن كثيرًا من المصانع تستخدم كذلك خزان يومي صغير قريباً من غرفة الغلاية، خاصة إذا كانت وحدات عديدة يتم خدمتها بواسطة خزان حفظ مركزي.

اعتبارات التصميم للخزان المركزي والخزان اليومي تركز علي استمرار ضخ خليط ذو مكون متجانس الذى يمكن ترزيزه بواسطة الموقد. إذا كان خام المخلفات يحتوي علي نسبة كبيرة من الماء الحر أو المواد الصلبة غير المذابة، فإن المخلفات يجب معالجتها بالترسيب ثم الاستصفاء (Decantation) للسائل المروق قبل إدخاله إلي نظام الحرق المشترك للمخلفات، معظم المخلفات تكون غير متجانسة إلي حد ما والخزان المركزي والخزان اليومي عادة يتم خلطها باستمرار بواسطة الغلايات (Agitators) أو بواسطة طلمبات التدوير (Recirculation) . حيث يستخدم التدوير باستمرار يتم عادة إستخدام المصافي (Strainers) لخفض المواد الصلبة، لحماية الطلمبات ، والمواقد تحت التيار ومكونات الغلاية. وهذا هام خاصة إذا كانت المخلفات تحتوي مواد صلبة أو معادن تسبب البري بالاحتكاك (Abrasive) ذات الامكانيات العالية للتآكل أو الترسيبات البكتيرية (Fouling). المصافي عادة تكون مؤثرة في خفض المواد الصلبة أكبر من حوالي ٤٠ ميكرومتر. بالإضافة إلي أنه إذا كانت المخلفات لزجة، فإنه قد يلزم استخدام لفائف مواسير للتسخين بالبخار في الخزانات لاستمرار القدرة علي الضخ والترزيز وخاصة في حالة المناخ البارد.

المواقد : (Burners)

تصميم الموقد وتشغيله للاشعال المشترك يتم توجيهه نحو الحصول علي التحذير والخلط للحصول علي لهب مستقر له احتراق جيد للكربون عند الاتلاف العالي للمخلفات. للغلايات الصناعية، قدرة التجفيف للحمل يمكن أن تؤثر بشدة علي استخدام الاشعال المشترك، وهي أقل تحكم بسهولة عند حالات التحميل المنخفض والتجفيف أو الخلط العالي (Turn-Down). معظم العمال تقطع اشعال المخلفات عند أحمال أقل من ٢٠-٣٠% من الطاقة التصميمية. عند توقف اشعال المخلفات فإن بندقية المخلفات يتم دفعها لتجنب حدوث تكويك (Coking) . الخلط العالي لإشعال المخلفات يمكن تحسينه إذا كان الإمداد من خزان اليوم له حلقة عودة التدوير بحيث أن جزءًا فقط من المخلفات التي يتم ضخها يعود إلي الموقد.

هذا الأداء يقلل كذلك من الاضطراب والتغير السريع في تدفق المخلفات، والذى يمكن أن يسبب الدخان وتدفقات اللهب إلي الخارج (Flameouts في نظام مستقيم.

سواء تم اشعال المخلفات كوقود مزدوج (Dual Fuel من موقد واحد أو خلال موقد مخلفات منفصل، فإنه يوصي ببندقية المخلفات المزدوجة (Dual waste Gun بحيث أن الرزازات يمكن تنظيفها بدون إحداث اضطراب للمخلفات. نافورات (Nozzles المخلفات عادة يتم ترزيزها بالهواء أو البخار، حيث البخار يكون عادة للمخلفات ذات النوعية المتدنية ذات المواد الصلبة العالقة. في حالة عدم ترشيح المواد الصلبة المسببة للاحتكاك والبري في خطوط الامداد فإنه قد تكون هناك الحاجة إلي مستدقات ترزيز (Atomizer Tips ذات المقاومة للبري من الكربيد (Carbide . بالنسبة للمخلفات اللزجة، فإنه قد يلزم تسخين الخطوط لتحقيق الترزيز الجيد.

حتي في حالة التصميم المناسب للمرزز ونظام الإمداد، فإن لهب المخلفات يكون أكثر خشونة وتغير بسبب عدم التجانس . لاحتواء ذلك، فإنه يلزم عمل اثنين من التطوير لنظم تحكم الغلايات. نظراً لأن تغيرات لهب العادم قد تعترض نظام تأمين اللهب للوحدات متعددة المواقد، فإن المنطق الآمن للتشابك لتوقف الغلاية خلال انطفاء اللهب يمكن تطويره ليتطلب انطفاء اللهب في ما لا يقل عن واحد من المواقد التي تشغل الوقود التقليدي.

التحكم في تدفق الوقود من العادم، تحديداً عند تغيرات التحميل ، يتم عمله يدوياً في كثير من الصناعات طبقاً لمتطلبات التحميل التي يتم مقابلتها بالوقود التقليدي. هذا يقلل امكانيات التدخين (Smoking وانطفاء اللهب الذى يمكن أن يحدث في حالة التغير السريع لتدفق المخلفات. المشكلة في تدفقات المخلفات والثبات تقل حدتها عادة إذا كانت الغلاية لها التسخين المسبق لهواء الاحتراق، أو في حالة ترزيز المخلفات خلال اللهب التقليدي.

عمل الغلاية : (Boiler Operation)

الموضوع الرئيسي للتشغيل هو لخفض تأثيرات إشعال المخلفات علي مواد الغلاية، الصيانة، وكفاءة الوحدة. تلك التأثيرات ، زيادة عن أى عامل آخر ، تملي أقصي مستويات للمخلفات التي تكون مجدية للاشعال المشترك طويل الأمد، تأثيرات الاشعال المشترك علي عمل الغلاية يمكن أن يكون أقل كثيراً باستخدام مواد مناسبة لتداول المخلفات.

مشاكل المواد والصيانة تظهر أساساً من المواد غير العضوية، مثل الرماد، المعادن والكلور الموجودة في المخلفات. الرماد والمعادن ترسب و/أو تتكثف علي حوائط المياه في مقطع الفرن وعلي أنابيب مقطع الحمل الحراري. حدوث الخبث الناتج والترسيبات العضوية يقلل من كفاءة الانتقال الحراري ويمكن أن ينشط التآكل، خاصة، في حالة كون المخلفات أو الوقود ذات محتوي عالي من الكبريت أو الكلور. الترسيبات العضوية للعفن (Fouling يمكن أن يكون مشكلة في التصميمات للإشعال بالغاز حيث أنبوب الحمل الحراري (Convective Tube ذات ممرات محكمة الإغلاق للفواصل. كذلك فإن الأسطح الحرارية تكون حساسة لعدوانية الكيماويات بواسطة ترسيبات الخبث، وخاصة المعادن القلوية، إجراءات التخفيف تشمل زيادة نفخ السناج والترشيح الجيد للمخلفات، أو تخفيف المخلفات بمركبات مخلفات أكثر نظافة، يكون كذلك من الضروري أن لهب المخلفات لا يرتطم علي الحوائط الجانبية أو الحائط الخلفي خلال مجال التحميل، بالنسبة للوحدات الجديدة، أنبوب الماء، المواد الحرارية وتصميم الحمل الحراري يمكن اختيارهم لخفض تأثير العدوانية الكيماوية والترسيبات العضوية.

مصدر التآكل المرتبط بالاشعال المشترك (Cofiring هو عدوانية الكلور الذى يمكن أن يحدث عند احتراق المخلفات المهلجنة (Halogenated . مستويات الكلور المركب في الوقود العادم الذى يزيد عن ١,٥-٢,٥ % يمكن أن يسبب تآكل لمواسير المياه (Water Tube إلا في حالة استخدام مواد خاصة أو استخدام طرق خاصة، مستوي البداية هذا يتم عادة تجنبه في الصناعة بحرق المخلفات بمستويات كلور أقل من ٥% والذى يعطي مستوي كلور مركب أقل من ٢%. حتي في حالة تجنب التآكل في جانب اللهب بتقييد مستويات الكلور، فإنه يظل من المهم استمرار درجات الحرارة عند المخرج لمقطع الحمل الحراري فوق نقطة الندي للحامض (Acid Dew Point لمنتجات إحتراق ($HCl-H_2O$ لتجنب التآكل للطرف البارد، يوصي كذلك بالمداخن غير المعدنية أو المداخن المبطنة.

التأثير الأولي للاشعال المشترك علي الكفاءة ينتج من المستويات العالية للهواء الزائد الذى هو ضروري مع المخلفات لاستمرار ثبات اللهب وضمان الاحتراق للكربون أو أول أكسيد الكربون. متطلبات الهواء الزائد تكون أعلا من المخلفات ذات النوعية المتدنية وغير المتجانسة وذات المحتوي المنخفض من المخلفات المتطايرة النظيفة المتجانسة.

في الواقع بعض المذيبات العضوية المتطايرة يمكن حرقها بنظافة تزيد عن الفحم أو الزيت الثقيل. المستويات العالية من الهواء الزائد يمكن كذلك أن تكون مطلوبة للحصول علي درجات حرارة أعلا لقطاع الحمل الحراري. هذا الأداء يمكن كذلك استخدامه لخفض تآكل الطرف البارد خلال العمل عند الأحمال المنخفضة.

تأثيرات كفاءة أخرى تنتج من المياه الحرة في المخلفات أو النسبة العالية لكل من الهيدروجين إلي الكربون . والتي تزيد من فقد المياه خارج المدخنة، التغير في نسبة H: يمكن كذلك أن يغير من لمعان اللهب وخواص الانتقال الحراري للهب من الإشعاع الغازي، هذا يمكن أن يحول عمل الامتصاص الحراري في الفرن وبذا يؤثر علي الفقد للمدخنة. التأثير الكلي للإشعال المشترك هو عموماً عند أدناه إذا كانت المخلفات لها خواص مشابهة للوقود التقليدي.

الأمان: Safety

الاشعال المشترك للمخلفات الخطره قد يتطلب إجراءات أمن خاصة بالإضافة إلي تلك اللازمة لإضافة الوقود البديل. تلك المخلفات المصنفة كقابلة للحرق (Ignitable) يمكن أن تحتوي مركبات عالية التطاير، وزيادة مخاطر الانفجار تحتاج مراعاتها عند تصميم تنفيث الخزان (Tank Vents) ، وتوصيف بنادق الترزيز للمخلفات لإحباط التطاير المسبق (Prevolatalization) في خطوط الاستقبال. المخلفات ذات الخواص السامة تحتاج إلي إجراءات أمن حازمة لتجنب التسرب والانزلاق. طرق الصيانةالروتينية مثل تغيير المصافي، نظافة أطراف المرزز، ونظافة أسطح الانتقال الحراري للغلاية يلزم تطويره لحماية العمال. يلزم كذلك احتواء أواقتناص الانبعاثات المتسربة من تنفيث الخزان، عازل الطلمبة، والمحابس.

التأثيرات البيئية: Environmental Effects

التجاوز البيئي بالحرق المشترك للمخلفات الخطره هو أن البنية الحرارية للغلاية تنتج كفاءة تدميرية وإزالة عالية كافية للمكونات الأساسية العضوية التي يتم حرقها. نسبة كفاءة التدمير والإزالة تعرف لكل من المكونات العضوية الخطره بالمعادلة .

نسبة كفاءة التدمير والإزالة للمكونات العضوية الخطره = $100 \times (1 - \frac{M_{out}}{M_{in}})$

حيث :

M_{out}= معدل تدفق الكتلة لمكونات عضوية خطره معينة في المدخنة وأى رماد ذو علاقة أو تدفقات غسيل المنبعث.

M_{In} = معدل تدفق الكتلة لمكونات عضوية خطره معينة نحو الغلاية خلال مسار تغذية المخلفات.

مركب كفاءة التدمير والإزالة، الكتلة الموزونة لكل المكونات العضوية الخطره التى تحرق في الغلاية، يستخدم كذلك للتعيين الكلى لإمكانية الغلاية في التدمير الحراري. علاقات بيئية أخرى هو إمكانيات تكوين منتجات خطره غير تامة الاحتراق من نواتج الاحتراق الوسيطة لمكونات المواد العضوية الخطره مع احتمال من الوقود التقليدي. كذلك، توجد خطورة في أن إضافة لهب المخلفات سوف يفسد البيئة الحرارية، بذا يزيد من سوء الانبعاثات المقبولة من اللهب التقليدي، واحتمال إدخال أكسيد الكربون، أو انبعاثات الكربون غير المحترق من المخلفات أو الوقود التقليدي.

الجدول (٢٥/٢) يبين مواصفات الغلاية ، الاشتعال المشترك للمخلفات وحالات التشغيل العامة. عموماً الغلايات والمخلفات المختارة شملت المجالات الآتية:

- الوقود التقليدي: الغاز ، الزيت، الفحم ، الخشب.
- المخلفات: المخلفات المتطايرة وشبه المتطايرة التي تتراوح ما بين المخاليط المائية إلي المذيبات المشتعلة.
- تصميمات الغلاية: مواسير اللهب (Fire Tubes)، مواسير الماء، الوقاد (Stakers).
- الحمل: ٠,٣٥ إلي ٣٢ كجرام/الثانية بخار (٢٥٠٠ إلي ٢٥٠٠٠٠ رطل/الساعة).
- زمن البقاء (الفرن): ٠,٣-٢ ثانية.

جدول (25/2) موجز لاختبارات مع الغلايات

الموقع	نوع الغلاية	إنتاجية البخار		حجم الفرن		سطح الجدار المائي للفرن		الوقود الأولي	عدد المواقد (فتحات الحقن)	الوقود من العادم	آلية الحقن	تجهيز التحكم	التشغيل النموذجي
		كجرام/الثانية	10^3 رطل في الساعة	م^3	(ق) مكعب	م2	(قدم مربع)						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
A	وقاد الأنابيب المائية	1.3	10	17.4	61.3	106	1144	الخشب المخلفات	2	حماة Creasote	الخلط مع الخشب	السيكون المتعدد	أحمال متغيرة ، هواء الحرق ، تغذية المخلفات
B	أنبوب اللهب المغلف	1.1	8.5	1.1	39	8	83	غاز طبيعي	1	مياه صرف Alkyd	بندقية زيت ترزيز الهواء	لاشئ	حمل منخفض للغلاية، أقصي معدل اشعال للمخلفات هو 42 سم^3/ث (40 جالون /الساعة)
C	أنبوب الماء ميداني الانشاء	29	230	322	11400	170	1800	غاز طبيعي أو زيت	6	مخلفات الفينول	موقد أو اثنين حيث الترزيز بالبخار	لاشئ	حمل منخفض مع انخفاض عدد المواقد زيادة الهواء الزائد
D	وقاد أنبوب الماء ميداني الإنشاء المحول	11.4	90	62	2200	140	1520	زيت رقم 6	4	مخلفات الميثانول والتولوين مع المواد العضوية المكلورة	واحد من مواقد الترزيز بالبخار ذات المستوي المنخفض	لا شئ	حوالى 50 % من الطاقة مع ثلاث مواقد أو أربع في الخدمة.
E	أنبو ب المياه المغلف	13.9	110	42	1480	665	7160	رقم 6 زيت	1	ميثيل مثيا كليريت مخلفات	وحدتين ترزيز البخار في ذو الموقد الرئيسي	لا شئ	جزء من الحمل مع أقصي 250 سم^3/ث معدل اشعال المخلفات لاحمال أكبر من 50 %

الفصـــل السادس والعشرون

أفران الأسمنت

Cement Kilns



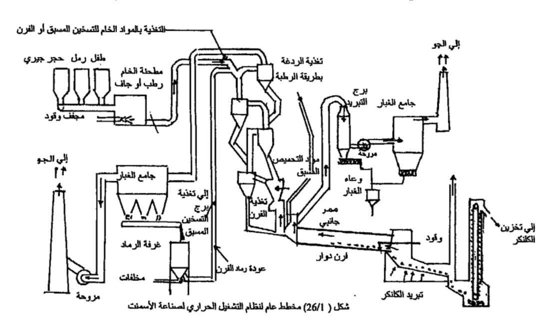
١. مقدمة:

أفران الأسمنت البورتلاندى أثبتت أنها وسائل مــؤثرة لقيمـــة الإســتعادة مــن المخلفات، العديد من الاختبارات أوضحت أنه لا يوجد إختلاف في الإنبعاثات ، نوعية المنتج، أو المواد المتبقية المنتجة عند استخدام مواد المخلفات كبديل للوقود والمكونات المطلوبة لانتاج خبث الأسمنت (Cement Clinker) إدارة المخلفات في أفران الأســمنت أصبح محل خلاف لأسباب سياسية واقتصادية هذا الخلاف كان له تأثير كبيــر علــي صناعات الأسمنت البورتلاندي وإدارة المخلفات والقوانين المنظمة لذلك.

صناعة الأسمنت البورتلاندي منتشرة علي نطاق واسع في كل العــالم. ينــتج الأسمنت البورتلاندي في افران ذات درجة حرارة عالية جــداً بتــسخين الكالــسيوم والسيليكون، والالومنيوم، وأكاسيد الحديد إلي درجات حرارة تزيد عن ١٤٢٥°م (٢٦٠٠° فهرنهيت). مخطط لمراحل تصنيع الأسمنت موضح فــي الــشكل (١/ ٢٦). أفــران الأسمنت يمكنها احتواء العديد من أنواع الوقود، ودرجة حرارة التشغيل العالية تؤكــد التدمير الكامل للمكونات العضوية في الوقود. استبدال الوقود الحفري مثــل الفحــم ، الكوك، الزيت، والغاز الطبيعي بالمخلفات ذات الطاقة العاليــة مثــل قــاع المقطــر، المذيبات، القار، الإطارات، المخلفات أصبح عادياً مع زيادة أسعار الطاقة وأن القوانين البيئية أصبحت واسعة الإدراك، صناعة الأسمنت تمثل تقنية عاليــة لإدارة المخلفــات الخطره والأنواع الأخرى من المخلفات في كل العالم.

بالإضافة إلي المخلفات القابلة للإحتراق، فإن أفران الأسمنت يمكن اســتخدامها لمعالجة أنواع كثيرة أخرى من المخلفات. أفران الطريقة الرطبة (Wet Process) يمكنها المياه عالية الملوحة (Brines) والمخلفات المائية الحاملة للمعادن، المخلفات الحامــضية يمكن معادلتها واستخدامها لتغذية الفرن. الحمأة الصلبة مثل حمأة الجير– الشبه (Lime Alum) من محطات معالجة المياه يمكن إستخدامها لإنتاج الأسمنت. المخلفات الحاملــة للمعدن من مصادر عديدة يمكن كذلك استخدامها لتوفير الحديد، الألومنيــوم، أكاســيد السيليكون اللازمة للإنتاج . كميات ضخمة نسبياً من المعادن الثقيلة يمكــن معالجتهــا

بأمان في أفران الأسمنت لأن تلك المعادن تكون ثابتة في مكانها (Immobilized) حيث يضخ جزء من الأسمنت أو من غبار فرن الأسمنت. المواد المهلجنة ، التي يمكن أن تكون من الصعب معالجتها خلال تقنيات أخري، تكون مفيدة لإزالة الصوديوم والبوتاسيوم الزائد الذى يمكن أن يكون موجوداً في المواد الخام التي يصنع منها الأسمنت. العامل الرئيسي هو العائد الاقتصادي المقبول لحل مشاكل التداول و التشغيل.



شكل (26/1) مخطط عام لنظام التشغيل الحراري لصناعة الأسمنت

٢. المواد المقبولة والحدود: Acceptable Materials And Limitations

أ. نوع المخلفات:

أفران الأسمنت هي بديل متقلب لإدارة نوعيات كبيرة من المخلفات الخطره. المادة الخام المستخدمة لإنتاج الأسمنت تحتوي عادة كميات قليلة (Trace) من كل من العناصر الطبيعية، بما فيها الكلوريدات القلوية والكبريتات، المعادن الثقيلة، مثل الرصاص، الكادميوم، الكروم، الزرنيخ والمواد العضوية. كثيراً من تلك المكونات يكون كذلك موجوداً في الوقود الحفري مثل الفحم، زيت البترول، والكوك البترولي، وفي الماء المستخدم لتحضير الردغة لأفران الطريقة الرطبة. المواد الموجودة في التغذية، الوقود، أو المخلفات الخطره التي دخلت الفرن تصبح جزءًا من منتج الأسمنت ومادة مخلفات تعرف بغبار فرن الأسمنت أو تتحول إلي اشكال أخرى خلال الفرن. باستثناءات قليلة، المواد التي أدخلت إلي أفران الأسمنت سوف تتأكسد وتثبت ولا تحتاج إلي معالجة تالية.

ب. وقود المخلفات الخطره:

إستخدام المخلفات الخطرة القابلة للاحتراق كوقود في أفران الأسمنت أصبح عادياً خلال العشرة سنين الماضية. قبل عام ١٩٧٠ كان كلا من الغاز الطبيعي والزيت هما الوقود المفضل بسبب سهولة التداول والقوام والتكلفة. بعد أزمة أسعار البترول في عقد ١٩٧٠، فإن صناعة الأسمنت تحولت إلي الفحم وبدأت تبحث عن وقود بديل منخفض التكاليف. كوك البترول، ونفايات الفحم ، الإطارات الكلية أو المتقطعة، الوقود الناتج من المخلفات تم استخدامهم بنجاح كوقود لأفران الأسمنت.

جـ. وقود المخلفات السائلة: **Liquid Waste Fuels**

لاستخدام المخلفات السائلة القابلة للإحتراق كوقود بديل بنجاح، فإن أفران الأسمنت تحتاج إلي إستعادة مناسبة للمخلفات ، فصل المواد، التحليل. مخففات الطلاء (Paint Thinner)، مذيبات إزالة الشحوم، مذيبات الغسيل من صناعة الأحبار والطباعة، المنتجات الكيماوية الثانوية من الصناعات الكيماوية والدوائية، مخلفات الزيوت، ومواد أخرى قابلة للاشتعال وقابلة للضخ تلك يمكن استخدامها لتحضير الوقود عالي النوعية لأفران الأسمنت. المكونات الأولية لوقود المخلفات الخطره من تلك المصادر هو Mixed Aliphatic Hydrocarbons, Acetone, Toluene, Xylene) و Methy Ethy ketone. أنواع عديدة من مركبات عضوية أخرى والتي تشمل:

Adlydes, Esters, Alcohols, Ketones, Phthalates, Alcohol. Ethers, (such As Cell Osolve), Aromatic Compounds,

وجدت عادة في مخاليط وقود المخلفات الخطرة. تم الموافقة علي استخدام ما يزيد عن ٢٥٠ مركب عضوي في وقود المخلفات الخطره.

المواد العضوية الصلبة مثل الشعيرات ، البلمرات، المطاط، البلاستيك، الرقائق العالقة يمكن كذلك أن توفر طاقة مفيدة، اختيار المركبات المقبولة يتوقف أساساً علي العوامل في الجدول (٢٦/١).

جدول (٢٦/١) المواصفات النموذجية للوقود المشتق من المخلفات

المحتوي الحراري	١٠٠٠٠ وحدة حرارية / الرطل
الرائحة	مستوي مقبول وليست منفرة
المواد الصلبة العالقة	أقل من ٥٠٪ كحد أقصي
الكبريت	أقل من ٣٪ كحد أقصي
النيتروجين	أقل من ٣٪ كحد أقصي
الهالوجينات	أقل من ٥٪ كحد أقصي
الماء	١٪ (مجال منفصل)

العدوانية	رقم هيدروجيني متوسط (pH)
إجمالي الرماد	أقل من ١٠٪
الباريوم	٥٠٠٠ جزء في المليون كحد أقصي
الكروم	١٥٠٠ جزء في المليون كحد أقصي
الرصاص	٢٥٠٠ جزء في المليون كحد أقصي

تقريباً أى مركب عضوي يمكن تدميره تماماً عند درجات الحرارة العالية في فرن الأسمنت الذى يعمل بطريقة جيدة. قيود عمليات التشغيل كما ستناقش في البند (٤) يمكن كذلك أن تصبح هامة عند وجود مركبات معينة بكميات كبيرة. ولكن أفران الأسمنت، يمكن أن تستخدم وقودًا قذرًا جداً وينتج نوعية أسمنت. فمثلاً المذيبات المكلورة، الراتنجات، المخلفات المحتوية علي كميات كبيرة من الرصاص ومعادن ثقيلة أخري يمكن استخدامها كوقود لأفران الأسمنت بدون تأثيرات بيئية ضارة، ولكن، الأسعار المتدنية للوقود الأولي تقوم بدور في تقسيم وقود المخلفات الخطره ما بين الأفران الصناعية مثل أفران الأسمنت، والغلايات الصناعية، التي تتطلب وقودًا نظيفًا. عملياً، فإن الفحم المطحون ، كوك البترول، قطع الإطارات يكون من الصعب حرقها مقارنة بوقود المخلفات الخطره القابل للضخ، علي شرط الحدود المناسبة للمحتوي الحراري، الهالوجينات، اللزوجة، الرماد، ومعادن ثقيلة معينة.

المخلفات المائية الرطبة: Aqueous Wastes

كميات ضخمة من المخلفات الخطره المائية تم استعمالها بفاعلية في أفران الأسمنت. الكثير من تلك المخلفات يكون محلول ملحي قوي، المواد التي تحتوي معادن ثقيلة، أو أحماض غير عضوية. الأحماض المعدنية يمكنها إطلاق ثاني أكسيد الكربون بما يوفر طاقة الوقود للكلسنة (Calcining). طبقاً للميزان القلوي ، فإنه يمكن أن تكون حامض الهيدروكلوريك، حامض الكبريتيك، حامض الهيدروفلوريك، مفيدة. الأحماض العضوية أو المخلفات يجب تجنبها كمكونات تغذية. التحلل الحراري للمكونات العضوية عند التسخين لمواد الشحنة يمكن أن يطلق كلا من مستويات الانبعاثات العضوية وكذلك (Dioxins).

المحاليل المائية المحتوية علي فلوريد الصوديوم تم استخدامها بنجاح لاستبدال ردغة الماء في العملية الرطبة. عملية الفرن الرطب واحدة ذات ٦٢٥ طن /اليوم بخرت ما يزيد عن ٣٧٨٠٠٠ لتر/اليوم (١٠٠٠٠٠ جالون/اليوم) من الماء. هذا الماء يستخدم لعمل ردغة التغذية للفرن مع نسبة ماء ٣٠-٤٠% هذا الفرن يستخدم ما يزيد عن ١١٠ مليون لتر/ السنة من الماء. المعادن الموجودة في المخلفات يتم في خبث

الأسمنت أو غبار الفرن. الأحماض غير العضوية القوية يمكن معادلتها عند انطلاق ثاني أكسيد الكربون من الحجر الجيري المستخدم لتحضير تغذية الردغة في العملية الرطبة.

القيد الهام الوحيد نحو استخدام المخلفات المائية في أفران العملية الرطبة هو وجود الملوثات العضوية في تدفق المخلفات الرطبة (المائية). كثيراً من المخلفات المائية تحتوي علي كميات قليلة من الملوثات العضوية، التي أدخلت إما خلال العملية أو خلال ضعف الأداء الذى ينتج عنه اختلاط تدفقات المخلفات. الملوثات العضوية الموجودة في المخلفات المائية المستخدمة لتحضير الردغة (Slurry) يتوقع أن تتبخر عند تغذيتها إلي الفرن. الملوثات العضوية الموجودة عند مستوي أقل من ٠,١% (١٠٠٠ جزء في المليون) في المخلفات السائلة المستخدمة ١٠% من الردغة لفرن طاقته ٦٢٥ طن في اليوم تنتج زيادة في الانبعاثات العضوية بما يقترب من ١,٦ كيلوجرام/الساعة (٣,٥ رطل/الساعة). فصل وعزل مواد المخلفات والمعالجة المسبقة لتدفقات المخلفات المائية قد يكون ضرورياً لإحكام تلك الانبعاثات من المركبات العضوية. أحد البدائل يمكن أن يكون المعالجة المسبقة بالكربون المنشط لإزالة المواد العضوية وحرق مخلفات الكربون المنشط كوقود في منطقة الحرق للفرن.

المكونات الصلبة من المخلفات:

المخلفات الصناعية الصلبة الخطره أو العادية يمكن استخدامها كمكونات في تغذية أفران الأسمنت. مخلفات الخبث المحتوية علي الحديد من مصانع الحامض والعمليات الصناعية الأخرى تم استخدامها بنجاح مع مصانع الأسمنت ذات الخلط الضعيف من الحديد. المخلفات الحاملة للحديد أو المنتجات الثانوية قد تحتوي كميات كبيرة من معادن أخرى، حمأة الجير من محطات المعالجات الخاصة للمياه تحتوي إيدروكسيدات الألومنيوم والكالسيوم. الكثير من تلك المواد مفيد ومؤثر في صناعة الأسمنت. المخلفات الصلبة العضوية مثل القار، الحمأة، والبلاستيك يمكن إتلافها وتدميرها بطريقة مؤثرة من خلال التحلل الحراري (Pyrolysis)، باستخدام غاز التحلل بالحرارة العالية (Pyrolyzer Gas) كوقود لفرن الاسمنت. الرماد يمكن أن يصبح جزءاً من تغذية الفرن طبقاً للمكونات الكيماوية للرماد.

المواد غير المطلوبة: Unacceptable Materials

رغم أن أفران الأسمنت يمكنها إحتواء العديد من المواد سواء كوقود أو كتغذية لصناعة الأسمنت، فإنه توجد حدود نحو استخدام مواد المخلفات الخطره، كما توجد

مواد غير مرغوبة في تصنيع الأسمنت، المواد غير مرغوبة يمكن تقسيمها إلي نوعين، تلك غير المقبولة تكنولوجيا بسبب القيود علي التصنيع وتلك غير المقبولة بسبب عدم القبول الشعبي. كمية الصوديوم والبوتاسيوم والكلوريدات والكبريتات والكروم والرصاص والمعادن الأخرى تكون محدودة طبقاً لكميات تلك المواد الموجودة في الشحنة وأنواع الوقود الأخرى عند كل مصنع معين. ولكن، من المهم معرفة أن الكميات الزائدة من أى ملوث يتوقع أن تنتج تأثيرات ضارة بالنسبة للتشغيل أو الإنتاج كما في حالة عدم استقرار تشغيل الفرن، ضعف نوعية الأسمنت، تلف الحراريات، رائحة الأسمنت المنفرة، أو مخاطر الأمان غير المقبولة. تلك العوامل يجب أن يتم تقييمها علي أساس كل حالة علي حدة، كذلك فإنه من الممكن إنتاج تأثيرات بيئية ضارة جداً خلال الانبعاثات الزائدة من المعادن السامة . كلا من الحاجة إلي الادارة الجيدة لغبار الفرن المتبقي وطبيعة الاستخدام للغبار قد ينتج عنه حدود وقيود تكنولوجية نحو قبول مخلفات خطره معينة في أفران الأسمنت.

القبول الجماهيري وتأمين العاملين يجب أن يؤخذ في الاعتبار عند قبول المخلفات الخطره الاستخدام في أفران الأسمنت.

المبيدات والمواد شديدة الخطورة يمكن تدميرها عند الحرق في فرن الأسمنت. كذلك فإنه يجب أن يؤخذ في الاعتبار نظام تداول تلك المخلفات مثل النقل والتخزين، كذلك فإن أهمية تدريب العمالة عند استخدام المخلفات الخطره يمكن أن تكون عقبة. الروائح المنفرة وانبعاث المركبات العضوية يضع قيودًا علي قبول مواد المخلفات. فمثلاً، بسبب مشكلة الرائحة، مركبات الكبريت (Merceptans) و(Sulphides) تحتاج إلي تداول خاص والذى له تأثير علي العائد الاقتصادي. إستخدام الحمأة العضوية والمواد الأخرى المحتوية علي مركبات عضوية في شحنة فرن الأسمنت غير مرغوب بسبب زيادة الأنبعاثات العضوية والرائحة الكريهة.

٣. تصنيع الحراري للأسمنت: Cement Pyroprocessing

أفران الأسمنت يتم تصنيعها بالعديد من التصميمات والاحجام. الفرن الصغير يمكن أن ينتج ٨,٩ طن في اليوم فقط، مقارنة بالفرن الكبير الذي ينتج ١٧٥ طن في اليوم. معظم الأفران القديمة تستخدم تكنولوجيا الطريقة الرطبة (Wet Process) ، والتي وأن كانت أكثر سهولة إلا أنها أكثر استهلاكاً للطاقة. الأفران ذات الطريقة الجافة الحديثة تتضمن تصميمات لتحسين كفاءة الطاقة واحتواء مواد خام مختلفة، ولكن، درجات الحرارة العالية وكيمياء إنتاج الاسمنت هي نفسها أساساً في جميع أفران الأسمنت من منطقة الحرق إلي منطقة التكلس (Calcining Zone).

الطبيعة الكيماوية للأسمنت: Cement Physio-Chemistry

الأسمنت يتم إنتاجه بتسخين الحجر الجيري المخلوط مع الرمل والطين أو الطفل الصفحي (Shale) أو الطفلة لإنتاج منتج وسيط يسمي الخبث أو الكلنكر (Clinker)، الذى يتم عندئذ طحنة مع الجبس. أفران الأسمنت تنتج الكلنكر من مواد الشحنة التي تحتوى تقريباً ٨٠% كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) ، ١٥% ثاني أكسيد السيليكون (SiO_3) ٣% أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) ، ٢% أكسيد حديديك (Fe_2O_3). الشحنة التي يتم تغذيتها للفرن يتم تسخينها في مبادلات حرارية بالاتجاه المعاكس، حيث يتم تبخير الماء من الشحنة، يليها التكليس (Calcination)، أو تصاعد (CO_2) من الكربونات عند ٥٠٠-٩٠٠°م (٩٣٠ – ١٦٥٠ درجة فهرنهيت). أكسيد الكالسيوم (CaO) المتكون يتفاعل مع (SiO_2)، مكوناً ($2Ca.O.SiO_2$-Dicalcium Silicate) ما بين ٨٥٠°م إلي ١٢٥٠°م (١٥٦٠ – ٢٨٨٠ فهرنهيت). يتكون كلا من ($3CaO.SiO_2$-Tricalcium Silicate) و ($4CaO.Al_2O_3$-Fe_2O_3. Tetra Calcium Alumino Ferrite) عند درجة حرارة أعلا من ١٢٠٠°م (٢١٩٠ فهرنهيت) . منتجة مجال سائل الذى يذوب فيه كلا من داي كالسيوم سيليكيت وأكسيد الكالسيوم. درجة الحرارة التي يتكون عندها هذا المجال السائل تتوقف علي أصهورية (Eutectic) المخلوط ، والتي تتأثر بالمكونات نادرة وقليلة الكميات (Trace). فمثلاً، فلوريد الكالسيوم عند مستويات ٠,١% يمكن أن يخفض درجات الحرارة اللازمة لتكوين المجال السائل بحوالي ٢٥°م. التفاعل المنتج للحرارة (Exothermic) ما بين داي كالسيوم سيليكيت وأكسيد الكالسيوم لتكوين تراي كالسيوم سيليكيت يحدث في المجال السائل ويرفع درجة الحرارة إلي ١٤٥٠°م تقريباً (٢٦٤٠°م فهرنهيت) طبقاً للكميات النسبية لكل من الألومنيوم، الحديد، السيليكون، أكسيد الكالسيوم ومواد أخرى التي يمكن أن تكون موجودة في الخليط. بهدف الحصول علي درجة حرارة تكوين الكلنكر (Clinkering Temperature) فإن احتراق الغازات في منطقة الحرق لأفران الأسمنت يجب أن تزيد عن ١٦٥٠°م (٣٠٠٠° فهرنهيت) مخطط لنظام التصنيع الحراري للأسمنت شكل (٢٦/١).

التبخير والتكثيف: Volatilization And Condensation

درجات حرارة فرن – الأسمنت، المواد التي تعتبر عادة غير متطايرة لا تنصهر فقط تغلي. هذا موضح في الجدول التالي الخاص بدرجات حرارة الانصهار والغليان للمواد ذات العلاقة.

المادة	درجة حرارة الانصهار°م	درجة حرارة الغليان°م
كلوريد البوتاسيوم KCL	٧٩٠	١٤٠٧
كلوريد الصوديوم NaCL	٨٠٠	١٤٥٦

كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4)	٨٨٤	١٥٠٠
أكسيد الرصاص (PbO)	٨٥٠	١٤٧٢

من السهل تفهم لماذا أن الصوديوم والبوتاسيوم في الشحنة أو الوقود سوف يتبخر عندما يكون هناك الكلوريد أو الكبريتات المتاح بالنسب التكافؤية، بالمثل فإن مركبات الرصاص التي تدخل مع وقود المخلفات الخطره سوف تتبخر في منطقة الحرق وتحمل مع الغازات العادمة إلي مناطق أبرد لفرن.

في معظم أفران الأسمنت، تظل الغازات العادمة أعلا من ١١٠٠°م (٢٠٠٠° فهرنهيت) لحوالي ٣-٥ ثانية مع اقتراب الغازات لمنطقة التكلس. الغازات العادمة تبرد سريعاً مع انتقال الحرارة إلي مواد الشحنة في منطقة التكلس (Calcining). الغازات العادمة الخارجة من مدخنة الفرن تكون عند درجات حرارة ما بين ١٢٥°م (٢٥٠° فهرنهيت) ، ٣٠٠°م (٥٧٠° فهرنهيت) . بالتالي فإن كلوريد البوتاسيوم، أكسيد الرصاص، أو المواد الأخرى التي تتبخر في منطقة الحرق سوف تتكثف إلي جسيمات تغطية الأسطح (Particle Surfaces) مفضلة ذلك علي الهروب مع غازات المدخنة.

المواد التي تتبخر في منطقة الحرق تصبح جسيمات غازية أصغر من ٠,١ ميكروميتر (0.1 Mm) في الحجم. الجسيمات الصغيرة لها نسبة كبيرة ما بين السطح والكتلة.

فهي تبدي حركة براونيان (Brownian Motion) وتصطدم مع جسيمات أخري، حيث تتكثف عند درجات حرارة أبرد. بالتالي، فإن المواد التي تبخرت في منطقة الحرق سوف تميل إلي التراكم علي أسطح الجسيمات الأصغر من مواد الشحنة. مع مواد الشحنة التي احتجزت، فمثلاً، الكلوريدات المتبخرة تتحرك نحو المناطق الأكثر سخونة للفرن، فإن المكونات المتطايرة تتبخر مرة ثانية وتدور ثانياً خلال نظام الفرن. الإثراء بالكلوريدات القلوية والمواد المتطايرة الأخري يحدث في شحنة التغذية للفرن، نموذجياً في المنطقة ذات درجة حرارة ٨٠٠°م تقريباً (١٤٧٥° فهرنهيت) ، إلا في حالة إزالة تلك الكلوريدات القلوية من نظام الفرن. الكلوريدات القلوية والمكونات القلوية الأخري غير المرغوبة يمكن إزالتها من عملية تصنيع الأسمنت باستخدام المرسب الكهرستاتيكي أو كيس النسيج (Bag House). الجسيمات الصغيرة تحتجز بسرعة في غازات عادم الفرن. بالتالي، فإن الجسيمات الأصغر تتحرك نحو المرسب الكهروستاتيكي أو كيس النسيج تفضيلاً عن الانبعاثات في الجو. للمرسبات، يستمر فصل حجم الجسيم هذا لكل مجال كهربي تتابعي، بحيث أن الغبار المجمع في

المجالات الأخيرة يميل إلي أن يكون أصغر كثيراً في الحجم وغني بالكلوريدات القلوية والكبريتات. طبقاً للعملية، وكيمياء المواد الخام والوقود، فإن جزءًا من غبار الفرن يعود إلي العملية لخفض فاقد الشحنة. بالنسبة للمرسبات الكهرستاتيكية فإنه يمكن إعادة الغبار من المجالات الأولي وفاقد الغبار عالي القلوية من المجالات الأخيرة. من الصعب عمل ميزان مادي للمواد المتطايرة في ظروف العمل الديناميكية. ولكن، الانبعاثات في الجو تكون صغيرة جداً ولكن تعيينها بسهولة خلال الاختيار الحقيقي لمدخنة الفرن.

أفران الأسمنت بالطريقة الرطبة : Wet Process Cement Kilns

الفرق الأولي بين تصميمات الفرن هو في تحضير مواد شحنة التغذية للفرن قبل التكليس (Calcination). في أفران الطريقة الرطبة ، يتم تحضير الشحنة في شكل ردغة (Slurry) محتوية علي الماء بنسبة ٣٠-٣٥ %.

الحجر الجيري والرمل والطفلة يتم طحنهم في مطحنة رطبة (Wet Mills) لإنتاج شحنة تغذية متجانسة، خلط الردغة ينتج شحنة شديدة التجانس، والتي تنتج عملية مستقرة لمعظم أفران الطريقة الرطبة. يمكن إضافة المخلفات المائية ومخلفات خطره صلبة معينة إلي خام المطحنة عند تحضير الردغة.

يتم ضخ الرغة إلي الطرف العلوي للفرن الدوار، الذى يكون مائلاً عند زاوية ٥ درجة تقريباً، مع دخول الردغة الفرن فإنها تبدأ في التحرك نحو طرف الحرق بفعل قوة الجاذبية. الغازات العادمة يتم دفعها من منطقة الحرق نحو طرف دخول الشحنة للفرن باستخدام مراوح دفع تيار الغازات (Induced Draft Fans) . التبادل المعاكس لتيار دخول شحنة المواد والغاز العادم ينقل الحرارة من الغاز مع تبخر الماء وإنبعاثات ثاني أكسيد الكربون. أفران الطريقة الرطبة تستخدم مئات الأطنان من السلسلة العالقة داخل الفرن قرب طرف الدخول للشحنة لتعزيز الانتقال الحراري من الغازات العادمة إلي مادة الشحنة. هذا عادة يعرف بمنطقة السلسلة (Chain Zone)، حيث درجات حرارة العادم تنخفض من ١٠٠٠ إلي ٣٠٠ °م تقريباً (١٨٣٠ إلي ٥٧٠ درجة فهرنهيت) ودرجات حرارة المادة تزداد من ٢٥ °م إلي ٥٠٠ °م تقريباً (٧٥ إلي ٩٣٠ درجة فهرنهيت). الماء والمركبات العضوية المتطايرة في الردغة يتم تبخيرها في منطقة السلسلة. بالمثل المواد التي كانت قد تبخرت في منطقة الحرق (Burning) تميل إلي إعادة التكثف (Recondensate) في منطقة السلسلة. الغبار المحتجز في الغاز العادم من الفرن او منطقة السلسلة يرسل إلي المرسب الكهروستاتيكي أو الكيس النسيجي (Bag House) والعودة ثانياً إلي الفرن أو إزالته كغبار الفرن.

أفران الأسمنت بالطريقة الجافة: Dry Process Cement Kilns

أفران الأسمنت الحديثة تستخدم تكنولوجيا الطريقة التي توفر الطاقة المستخدمة في تبخير ردغة الماء. فرن الطريقة الجافة الجيد يستهلك ٦٠ % من الطاقة اللازمة لانتاج طن من الأسمنت في فرن الطريقة الرطبة.

ولكن، طحن الخام وتجانس مواد شحنة التغذية يكون أكثر صعوبة، وتصميم فرن التسخين المسبق (Preheater) الحديث أكثر تعقيداً، بما يتطلب زيادة في تحديات إحكام العملية.

يوجد العديد من تصميمات فرن الطريقة الجافة. الأفران ذات أبسط انواع التصميم، تعرف بالأفران الجافة الطويلة، يشبه إلي حد كبير أفران الطريقة الرطبة، مستخدماً السلاسل عند طرف التغذية للشحنة للانتقال الحراري وأطوال فرن طويلة جداً (٣٠٠ متر – ٥٠٠ قدم) لكلسنة (Calcine) وتحضير الشحنة. أفران الطريقة الجافة الحديثة تستخدم تعليق السخان المسبق (Suspension Preheater) أو السخانات المسبقة لمصبعة ليوبولد (Leopold Grate Preheaters) لتحضير وتكليس شحنة الغذاء قبل دخولها الفرن الدوار. تقريباً من ٣٠ إلي ٦٠% من وقود الفرن قد يتم حرقه في أفران الكلسنة المسبقة (Precalciner Kilns) حيث قد تتم إزالة حتي ٩٠% من ثاني أكسيد الكربون من الحجر الجيري قبل دخوله الفرن.

أفران الطريقة الجافة تستخدم كذلك المرسبات الكهروستاتيكية والكيس النسيجي لجمع الشحنة المجرورة (Entrained Feed) والمواد التي تبخرت ثم أعيد تكثيفها كجسيمات دقيقة. في نظم السخان المسبق الحديثة معظم وإن لم يكن كل المادة التي جمعت في مجمع الغبار (Dust Cellector) يتم عودتها كشحنة غذاء. لذلك البديل لإزالة الكلوريدات القلوية المتطايرة والكبريتات يتم تضمينه في تصميم معظم أفران الطريقة الجافة. تلك تعرف عادة كنظم التمرير الجانبي للقلوي (Alkaliby Pass)، وهي تعمل بإزالة الغازات من الفرن عند نقطة قبل إعادة التكثف للمواد المتطايرة نحو أسطح شحنة الغذاء . غاز المجري الجانبي (By Pass Gas) يتم عندئذ تبريده باستخدام الهواء الجوي ورشاشات المياه، يليه إزالة الجسيمات العالقة باستخدام مرسب كهروستاتيكي أو كيس نسيجي خاص.

أفران التسخين المسبق المجهزه بالممر الجانبي يمكنها تحمل مستويات عالية من الصوديوم، البوتاسيوم، والكلوريد ، والكبريتات في شحنة التغذية ومادة الوقود. ولكن توجد عقوبة (Penalty) مصاحبة لزيادة عمل الممر الجانبي الضروري لإزالة كميات إضافية من الكلوريدات القلوية والكبريتات أفران السخان المسبق غير المجهزه بممر جانبي محدودة جداً بالنسبة لتجاوز القلوي والكلوريد بسبب إعادة تكثيف الكلوريدات القلوية المتطايرة وتراكمها عند عدم إزالتها، وانسداد سيكلون السخان المسبق.

٤. تجهيزات وقود المخلفات الخطره:Hazardons Waste Fuel Facilities

في برنامج تداول وقود المخلفات الخطره ، فإنه يلزم تحاليل صارمة لكل شحنة من المخلفات لضمان تأمين العامل وتوفير المعلومات للمسئولين. قبل الإعداد والموافقة علي النقل والتخزين والتخلص فإن كل منتج للمخلفات يجب أن يكون قد سبق تأهيله . التأهيل المسبق يشمل التحاليل الشاملة لتعيين المكونات العضوية باستخدام

(Gas Chromatography Equipped with Name. Ionization and Electron Capture Detectors)

يستخدم (Gas Chromatography Coupled with Mass Spectrometry). لتعيين المكونات الكيماوية المعينة بدقة كبيرة – المعادن يتم تعيينها باستخدام (Atomic absorbtion Spectrometry) .

المحتوي الحراري ، الرماد، الكلوريدات، الكبريت، والنيتروجين يتم تعيينهم باستخدام قنبلة قياس السعر الحراري (Bomb Calorimetry) وكذلك باستخدام (Ion Chromatography). هذا بالإضافة إلي تعيين اللزوجة، نقطة الوميض، التوافقية مع مخلفات خطرة أخرى كوقود باستخدام التأهيل اللازم.

خزانات حفظ وقود المخلفات الخطره يجب أن يتم تجهيزه بقلابات لتعليق المواد الصلبة وإعداد وقود متجانس. ذلك مع توفير وسائل الضخ والمصافي والمرشحات.

مواد المخلفات المتبقية: Residual Waste Materials

المصفاة ومرشح الحمأة: Strainer And Filter Sludge

إعداد المخلفات الخطره إلي وقود المخلفات الخطره. ينتج عنه توليد مواد متبقية. المخلفات الخطره التي يتم ضخها من العربة الحاملة تحتوي علي كثير من المواد التي يلزم إزالتها مثل المطاط، الانقاض، الأثلام البالية، البلاستيك،... إلخ. تلك المواد يتم فصلها من وقود المخلفات الخطره باستخدام المصافي أو بالطحن لحماية الطلمبات والمعدات الأخري من التلف والانسداد. المصافي والمرشحات يجب أن يتم نظافتها من آن إلي آخر. والمخلفات المتبقية يجب إدارتها كمخلفات خطره. التطوير الحالي نحو تداول المواد الصلبة والحمأة في أفران الأسمنت قد استبعدت توليد المخلفات الخطره حيث يتم عودة تلك المواد إلي العملية.

غبار فرن الأسمنت: Cement Kiln Dust

صناعة الأسمنت لها منتج ثانوي تقليدي يعرف بغبار فرن الأسمنت الذى يتم إعادته جزئياً إلي العملية ولكن يتم تخزينه أولاً كمخلفات صلبة. له استخدامات في مشروعات تثبيت التربة كما يمكن استخدامه لتثبيت المخلفات الخطره السائلة للتخلص

في الأرض (Land Disposal). كما تم شرحه سابقاً فإن غبار فـرن الأسـمنت غنـي بكلوريدات وكبريتات الصوديوم والبوتاسيوم وكذلك مركبات المعدن المتطـايرة مثـل أكسيد الرصاص. الغازات العادمة التي تترك فرن الأسمنت تحتوي علي نسبة كبيـرة من جسيمات صغيرة لأن تلك سهلة الحمل في تدفقات الغاز. لهذا السبب فإن غبار فرن الأسمنت له قطر كتلة بمتوسط حوالي ١٠ ميكرومتر ($10\mu m$). غبار فرن الأسـمنت يتكون أساساً من حبيبات مطحونة دقيقة مـن كربونـات الكالـسيوم، ثـاني أكـسيد السيليكون، أكسيد الكالسيوم وكلوريدات وكبريتات الصوديوم والبوتاسـيوم. مركبـات معدنية مختلفة وأملاح أخرى طبقاً للمادة الخام والوقود، المكونات التقريبية لغبار فرن الأسمنت كالآتي:

المكون		النسبة بالوزن ٪
كربونات الكالسيوم	($CaCO_2$)	٥٥,٥
ثاني أكسيد السيليكون	(SiO_2)	١٣,٦
أكسيد الكالسيوم	(CaO)	٨,١
كبريتات البوتاسيوم	(K_2So_4)	٧,٦
كبريتات الكالسيوم	($CaSO_4$)	٥,٢
أكسيد الألومنيوم	(Al_2O_3)	٤,٥
أكسيد الحديديك	(Fe_2O_3)	٢,١
أكسيد المغنيسيوم	(MgO)	١,٣
كلوريد صوديوم	($NaCl$)	١,١
فلوريد البوتاسيوم	(KF)	٠,٤
خلافه		٠,٦
الإجمالي		٪١٠٠

غبار فرن الأسمنت شديد الرغبة للماء. عند إضافة المـاء إلـي غبـار فـرن الأسمنت تتكون منتجات التميؤ (Hydration) بما يسبب حدوث تصلب للغبار أو الـشك (Setting). إجهاد الضغط يزيد عن ٤٢٢٠٠٠ كجرام/المتر المربع (٦٠٠ رطـل علـي البوصة المربعة) والذى ينتج عند حدوث الشك للأسمنت لمدة سبعة أيام في وعاء مغلق مع الماء الحر. إضافة حوالي ١٠–١٥ % ماء بالوزن تسبب غبـار فـرن الأسـمنت

ليصبح لزجاً (Sticky) ، ويمنع حدوث الانبعاث الانفلاتي من غبار هبوب الرياح. بسبب صغر حجم الحبيبات ، فإنه توجد مساحة سطحية كبيرة متاحة لغبار فرن الأسمنت. مع تحرك الماء نحو المسام والفراغات بين الحبيبات فإن التفاعل السطح بين الماء والغبار بسبب أن حدوث التصاق طبيعي للماء. كما في حالة كثير من أنواع الطفلة فإن غبـــار الأسمنت يقتنص ما بين ٤٠-٥٠% من وزنه ماء قبل الوصول إلي التشبع. هذا المـــاء يكون عالقاً خلال الغبار بالجذب السطحي، حيث يسبب نفاذية ضعيفة للغبار المشبع. النفاذية في حدود من (١٠$^{-٦}$) إلي (١٠$^{-٥}$) سم /ث (١-١٠ قدم /اليوم) هـــو المثـــالي. لذلك، يكون من الصعب جداً تحريك الماء خلال غبار فرن الأسمنت بعد الشك. مصدر ومقدار الرصاص في المواد الخام، الوقود، غبار فرن الأسمنت تم دراسة فـــي نظـــام فرن الطريقة الجافة الذى يمكن وصفه كالآتي:

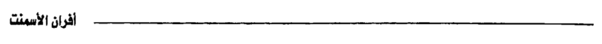
المكون	المدخل ، طن/الساعة
الشحنة إلي الفرن	١١٦
خبث الكلنكر المنتج	٦٧
الفحم أو الكوك المحترق	٨
غبار الفرن الناتج	٤
وقود المخلفات الخطره (٣٠٪ طاقة)	٣,٦

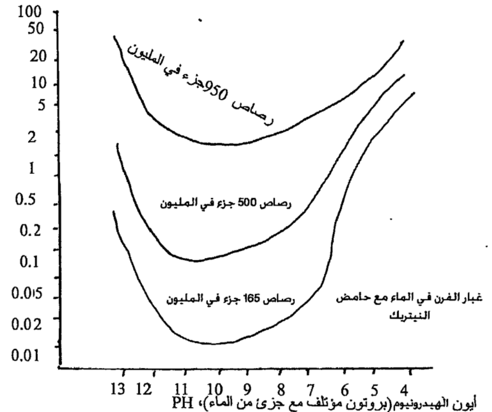
علي أساس الوزن، ١٠ جزء في المليون من الرصاص في شحنة الغذاء للفـــرن تكون مساوية لــ ١٥٠ جزء في المليون من الفحم أو الكوك، ٣٣٠ جزء في المليون من وقود المخلفات الخطره ، ٣٣٠ جزء في المليون في رماد فرن الأسمنت. لقـــد أثبتـــت الأبحاث والدراسات أن كل الرصاص من وقود المخلفات الخطره يوجد في رماد فرن الأسمنت. أقسام مختلفة من الرصاص ومعادن أخري بين خبث الكلنكر ورماد فـــرن الأسمنت قد يحدث في نظم بعض الأفران. ولكن، معظم المركبات المعدنية المتطـــايرة عند درجات حرارة منطقة الحرق تميل إلي التراكم في رماد فرن الأســـمنت. فمـــثلاً، معظم الرصاص يجب أن يوجد بالضرورة في رماد فرن الأسمنت في حالة إنتاجـــه. ولكن، مركبات الرصاص يجب أن تنبعث من المدخنة أو توجد في الكلنكر في حالـــة سخان الفرن المسبق (Preheater) غير المعد بممر جانبي لجمع الغبار.

إذابة وحركة الرصاص ومعادن أخري في رماد فرن الأسمنت شديدة الأهميـــة نحو اعتبار الاستخدام طويل المدي أو التخزين الأرضي لرماد فرن الأسمنت كمخلفات منتج ثانوي. ربما يكون الرصاص أفضل مثال للمعدل الثقيل في رماد فرن الأســـمنت

لأنه يوجد بتركيزات تزيد عن ١٠ جزء في المليون في وقود المخلفات الخطره،وهـذا ينتج عنه زيادة كبيرة في محتوي رماد فرن الأسمنت من الرصاص في حالة أفـران الأسمنت التي تقوم بحرق وقود المخلفات الخطره، نظرياً تركيز الرصـاص المـذاب لمحلول معين يمكن تعيينه من مبادئ الديناميكيا الحرارية (Thermodynamic) في نظام بسيط محتوياً علي أيونات الرصاص وماء، فإن تركيز الاتزان للرصاص المذاب يكون صغيراً جداً في المحاليل المتعادلة والمحاليل ضعيفة القلوية لأن أكسيد الرصاص غير المذاب (PbO) سوف يكون راسبًا. في المحاليل الحامضية (حيث الرقم الهيـدروجيني (pH) أقل من ٥)، فإن أكسيد الرصاص يمكن إذابته حيث تنطلق أيونات الرصاص في المحلول. بالمثل في المحاليل عالية القلوية (حيث الرقم الهيدروجيني (pH) أعـلا مـن ١٢) ، فإن أيونات الرصاص يمكن أن تدخل المحلول في شكل مركبات معقـدة مـن أيدروكسيد الرصاص المائي مثل $(Pb(OH)_3)$. ما بين رقم هيـدروجيني ٥، ١٢ توجـد كميات كبيرة من كربونات الرصاص $(PbCO_3)$ ، كربونـات أيدروكسيد الرصـاص $[Pb_3(CO_3)_2(OH)_2]$ في أشكال رصاص راسب غير مذاب. نظراً لأن غبار الفرن يحتوي أكسيد الكالسيوم ، فإن محاليل الماء مع رماد فرن الأسمنت تكون قلوية، وجـود تلـك المكونات القلوية والمستوي العالي من الكربونات يحقق لغبار الفرن طاقة درئ عالية (Buffer Capacity)، نظام الكربونات ذات الدرئ العالي والرقم الهيدروجيني يخفض من إذابة الرصاص في بيئة رماد فرن الأسمنت.

الشكل (٢٦/٢) يبين العلاقة بين الرصاص المذاب والرقم الهيدروجيني كدلالـة للتركيز الكلي للرصاص في عينات رماد فرن الأسمنت المنتجة في مصنع (Lafarge)، واقعياً كل الرصاص في رماد فرن الأسمنت لهذا المصنع متاحاً للترسيب في اتـزان مائي لأن الرصاص تم ترسيبه علي أسطح الجسيم. بالنسبة للرمـاد المحتـوي علـي الرصاص الذى مصدره شحنة تغذية الفرن، فإن جزء الرصاص المذاب سيكون أقـل ولكن يظل مرتبطاً لإجمالى الرصاص في رماد فرن الأسمنت، ولكـن، فـإن ذلـك المصنع حيث كان المحتوي من الرصاص الكلي ١٦٥ جزء في المليون حيث الإذابـة الكلية كانت أقل من ٠,٠٥ ميكرومتر علي السنتيمتر المكعـب $(0.5 \mu m / ml)$ (وهـذا يمثل معايير مياه الشرب الآمنة) خلال رقم هيدروجيني (pH) في المجال من ٦,٢ إلـي ١٢,٨. الرصاص المذاب يزداد مع زيادة الرصاص الكلي. أدنـي إذابـة للرصـاص تحدث عند رقم هيدروجيني ١٠ (pH_{10}) تقريباً.





شكل(26/2) تأثير الرقم الهيدروجيني والرصاص الكلي علي إذابة الرصاص في الماء

أيونات الرصاص المذاب الملتصقة مع رماد فرن الأسمنت ليست منطلقة نحو البيئة لأن حركة الرصاص تكون معاقة بشدة بالامتصاص السطحي لأيونات الرصاص في التربة وجسيمات أخرى، بيانات امتصاص الرصاص في الطفلة، الكربونات، أكاسيد المعدن المائية ورواسب النهر تبين أن ما يقرب من ٩٠ % من الرصاص الموجود في المحلول يتم امتصاصه علي الأسطح الصلبة. الرصاص الذى يذوب في الماء ملتصقاً مع الرماد يتم إزالته من المحلول مع تحرك الماء خلال الامتصاص السطحي وترسيب أكسيد الرصاص غير المذاب وأملاح الكربونات. إنطلاق الرصاص من الرماد يمكن إحكامه بخفض الإلتصاق مع كميات زائدة من الماء واستخدام إدارة مخلفات جيدة. الرصاص المثبت في رماد الفرن الموضوع فوق خط المياه الجوفية ومنفصلاً عن مياه العواصف والامطار يظل جافاً بسبب رغبة الرماد الشديدة للماء. أيونات الرصاص التي تدخل المحلول يتم إزالتها بالإمتصاص علي أسطح الأجسام الصلبة القريبة من الرماد. لذلك فإن حركة الرصاص المثبت بواسطة الرماد تكون محدودة جداً. هذه المجموعة من العوامل تبين تأثير أفران الأسمنت نحو تثبيت المعادن الثقيلة في مادة رماد فرن الأسمنت.

التقييم البيئي : Environmental Assessment

اختبارات انبعاثات الفرن:

العديد من الدراسات حول انبعاثات الهواء من أفران الأسمنت التي تقوم بحرق المخلفات الخطره والتي شملت تقييمًا لملوثات الهواء التقليدية، مثل جسيمات المادة، ثاني أكسيد الكبريت، وأكاسيد النيتروجين بالإضافة إلي المعادن الثقيلة والملوثات العضوية. العديد من اختبارات الانبعاثات علي الأفران التي تقوم بحرق الوقود التقليدي ووقود المخلفات الخطره أظهر أنه لا توجد تغير واضح في انبعاثات الهواء عند الاستخدام الصحيح لوقود المخلفات الخطره كبديل عن الوقود التقليدي. توجد نتائج نحو خفض الانبعاثات عند حرق وقود المخلفات الخطره في الفرن. هذه الامكانيات ناتج عن انخفاض الكبريت وقود المخلفات الخطره وسهولة احتراق هذا الوقود مقارنة بالوقود التقليدي. التغيرات الطبيعية في ظروف العمل خلال نظام الفرن ونظم إحكام الانبعاث تسبب تغير أكثر في الانبعاث مقارنة باختبار الوقود. هذا بالإضافة إلي أن التغيرات في المواد الخام والتغيرات في الوقود الحفري يمكن أن يسبب تغير أكثر في انبعاث الفرن عن استخدام الوقود المخلفات الخطره.

عند إزالة القلويات، الكلوريدات، الكبريتات، فإن حجم الحبيبة يكون ذو أهمية كبيرة، الأفران المجهزة بالمرسبات الكهروستاتيكية يمكنها إثراء رماد فرن الأسمنت انتقائياً بالمكونات المتطايرة ذلك لأن المواد التي تم تجميعها في المجالات النهائية تميل إلي أن تكون دقيقة أكثر من الجسيمات التي جمعت في المجالات الأولي. إزالة المجالات الأخيرة وإعادة الغبار من المجالات الأولي يقلل فاقد رماد فرن الأسمنت بينما تظل إزالة الكلوريدات والكبريتات القلوية غير المرغوبة.

التغيرات في طبيعة رماد فرن الأسمنت الذى جمع في المجالات الأخيرة قد يؤثر علي المقاومة أو بسبب الالتصاق للمادة علي أقطاب التجميع (Collecting Electrodes) . لذلك، فإنه قد يكون من الضروري بعض من عمليات الضبط للمرسب الكهروستاتيكي لاستمرار التوافق مع حدود الانبعاث. ولكن الفرن الذى يسار روتينياً حرق الوقود التقليدي يتوقع أن يظل يساير حرق وقود المخلفات الخطره.

تدمير وكفاءة الإزالة للمعادن الثقيلة:

Destruction And Removal Efficiency of Heavy Metals:

الانبعاثات من الملوثات العضوية والمعادن الصغيرة بكميات صغيرة جداً كانت نقطة التركيز لكثير من الابحاث علي أفران الأسمنت التي تقوم بحرق المخلفات الخطره، في مدة تزيد عن ٢٠ عام عرف أن أفران الأسمنت يمكنها تدمير (Poly

Chlorinated Biphenyls) إلي مستويات دون حدود الاكتشاف في غاز المدخنة، بالمثـــل، الاختبارات علي المواد المنيعة مثل

(Perchloroethylene), (Carbontetra Chloride), (Sulfur Hexa floride), (Chloro benzenes) ، أظهرت أن أفران الأسمنت يمكنها تحقيق كفاءة تدمير وإزالة تزيد عـــن ٩٩,٩٩%. هذا ليس غريباً حيث الدراسات المعملية وكذلك مبادئ الديناميكا الحراريـــة أظهرت أن كل المواد العضوية سوف يتم تدميرها عند درجات حرارة تزيد عن ١٠٠٠ مْ خلال زمن تفاعل مدته ٢ ثانية.

ولكن، الدراسات التي أظهرت كفاءة التدمير والازالة أقل من ٩٩,٩٩% كانــت بسب عدم الإحتراق الكامل والأخطاء في التحاليل. البنزين (C_6H_6) يوفر مثال لمنتجات الاحتراق غير الكامل. البنزين يتكون عادة أثناء حرق الفحم، كوك البتـــرول، متبقـــي الزيت، وحتي الغاز الطبيعي في أفران الأسمنت إذا تم بسبب التغير الكبير في تصميم الفرن وكفاءة الطاقة، فإن الانبعاثات من أفران الأسمنت قد تتراوح ما يقرب مـــن ١٠ جرام–مول/كجرم كلنكر (٢٠٠ رطل مول/طن كلنكر) إلي ما يزيد عن ٢٢٥ جـــرام–مول/كجرام (٤٥٠ رطل–مول/طن كلنكر) للعادم. الفرن الذى ينتج ٨٩ طـــن/الـــساعة يمكن أن يكون له انبعاثات قياسية ١٠٠ متر مكعب/الثانية(٣٥٠٠ قدم مكعب/الثانيـــة). مستهلكاً ٣٦٩ جول في الساعة (٣٥٠ مليون وحدة حرارية / الـــساعة). هـــذا يكـــافئ ٣١٠٠٠ رطل / الساعة من الوقود ذو محتوي حراري ٢٥ مليون جـــول/كجـــرام (أى ١١٢٥٠ وحدة حرارية/الرطل) أو ٢٥ مليون جول/لتر(٩٠٠٠٠ وحدة حرارية/الجالون) والذى هو نموذجياً لوقود المخلفات الخطره. إذا افترضنا أن هذا الفرن يحرق ١٠٠ % وقود المخلفات الخطره بمعدل ٢٥ مليون جالون/اليوم فإنه يمكن حـــساب الانبعاثـــات المسموح بها للحصول علي ٩٩,٩٩%. كفاءة التدمير والإزالة للمكونات الرئيسية للمواد العضوية الخطره الموجودة عند مستويات ١٠%،١%، أو حتي ٠,٠٥%.

المكونات العضوية الخطره	الانبعاثات المسموح بها للحصول علي نسبة تدمير وإزالة ٩٩,٩٩	
	كجرام/الساعة	جرام/م٣
١٠	٠,١٤١	٣٩٠
١	٠,٠١٤١	٣٩
٠,١	٠,٠٠١٤١	٣,٩

قيمة الحد العتبي (Threshold Limit Value) لتأمين مكان العمـــل عنـــد التعـــرض لمعظم المواد الخطره يكون أعلا كثيراً عن تركيز غاز المدخنة قيمة الحد العتبي للمواد

السامة نسبياً، مثل الرصاص (٢٠٠ ميكروجرام/م^٣) الأوزون (٥٠ ميكروجرام/متر مكعب)، الزئبق (٥٠ ميكروجرام/متر مكعب) أعلا من تركيز المدخنة المسموح به بالنسبة لتركيز المواد العضوية الخطره عند ١% في المخلفات الخطره التي تحرق عند ١٠٠ % من الطاقة في فرن الأسمنت التقليدي.

لتأكيد كفاءة تدمير وإزالة بنسبة ٩٩,٩٩% خلال العمل العادى، فإنه يلزم عزل استخدام وقود المخلفات الخطره في ظروف العمل ذات التأثير السئ والتي تشمل:

١. انخفاض الأكسجين.

٢. ارتفاع نسبة أول أكسيد الكربون.

٣. انخفاض درجات الحرارة.

٤. ضغط موجب في منطقة الحرق.

٥. **أقصي تقنية تحكم يمكن الحصول عليها:**

حامض الهيدروكلوريك، المعادن الثقيلة: Dioxins.

من بين ١٨٩ مادة تم التعرف عليها كملوثات هواء خطره ، فإن حامض الهيدروكلوريك فقط الذى ينبعث من أى فرن للأسمنت بكميات تزيد عن ١٠ طن في العام.

انبعاث المعادن الثقيلة من أفران الأسمنت يعتمد علي عدد من العوامل، متضمنة كفاءة تجهيز التحكم في تلوث الهواء، القابلية للتبخر وتدوير مركبات المعدن خلال المنظومة،توليد غبار فرن الأسمنت ، وجود معادن معينة في المواد الخام والوقود، مركبات الكادميوم متطايرة عند درجات حرارة عالية (٢٦٠٠-٣٥٠٠ فهرنهيت) في منطقة الحرق ولكنها تتكثف كجسيمات إيروسولات في المناطق الباردة من الفرن. الأفران ذات المحتوي الزائد نسبياً من الكادميوم في المواد الخام أو الوقود قد تكون قادرة علي الحد من انبعاثات المدخنة بإنتاج كميات ضخمة من رماد فرن الأسمنت لإزالة الكادميوم من النظام. الفرن الذى يبعث كميات عالية من الكادميوم قد يكون باعث قليل للكروم أو معدن آخر. كل هذا يعتمد علي تصميم الفرن والمواد الخام. يصعب التحكم في انبعاثات الفرن باستثناء انبعاثات حامض الهيدروكلوريك. يبدو أن شق الكلور يلعب دوراً هاماً في تكوين الدايكسين في أفران الأسمنت. زيادة مستويات الأكسجين يمكن أن تزيد من تركيز غاز الكلور وشق الكلوريد الحر خلال التفاعل بين الأكسجين وكلوريد الهيدروجين. عموماً، يوجد الكلور الكافي من المصادر الطبيعية

لتعزيز تكوين الدايوكسين إذا كانت درجة الحرارة والمواد العضوية (المنتجة) في المجال المناسب. التحكم في الدايوكسين يكون بخفض درجات حرارة تجهيزات تلوث الهواء، المؤقت عند درجة الحرارة العالية، تركيز المواد العضوية في شحنة التغذية.

خزانات الحفظ والانبعاثات:

وقود المخلفات الخطره يحتوي علي مذيبات متطايرة مثل الأسيتون والميثانون.. إلخ. ضغط البخار سوف يزداد عن ١٠٥٠ كجرام/م[٢] (١,٥ رطل/البوصة المربعة) عند درجات الحرارة العادية، عند ضخ السوائل في الخزانات فإن الأبخرة يتم إزاحتها. ملء خزان ٢٥٠٠ جالون (٩٥٠٠٠ لتر) بالمخلفات الخطره يتوقع أن ينتج انبعاثات مقدارها ٢٣ كيلو جرام (٥٠ رطل) لكل دورة تحميل. انشاءات الغطاء الطافي الداخلي يقلل من تلك الانبعاثات.

انبعاثات المواد العضوية المتطايرة يجب مراعاتها في تصميم وعمل تجهيزات تخزين المخلفات الخطره، أثناء النقل، التخزين، التداول فإنه يتوقع انبعاثات من الطلمبات، الخلاطات ، المحابس، الفلنجات، وعمليات الصرف من الخراطيم بالإضافة إلي الدلق (Spills) مقدار تلك الانبعاثات يمكن خفضه خلال مراحل التصميم والتشغيل.

أثر نوعية الهواء: Air Quality Impact

أفران الأسمنت هي مصادر صرف مرتفعة التي توفر تشتت ممتاز في الجو، علي الأساس السنوي، تركيزات مستوي الأرض لفرن للأسمنت تكون أقل من واحد علي مليون من متوسط تركيز المدخنة هذا المستوي العالي من التشتت والانتشار يحدث لأن أفران الأسمنت تكون مجهزة بمدخنة يزيد ارتفاعها عن ٦١ متر (٢٠٠ قدم)، ودرجات حرارة العادم العالية والزيادة اللحظية في الارتفاع المؤثر للمدخنة الذى يزيد عن الارتفاع الحقيقي حتي لفترة زمنية قصيرة مثل واحد ساعة، فإن غازات المدخنة يتم تحقيقها في الجو بمعامل يزيد عن ١٠٠٠٠. لذلك فإن غازات المدخنة التي تحتوي علي ١٠٠ ميكروجرام/المتر المكعب ($100 \mu g / m^3$) من مادة (Endrin) كمثال سوف يتم تخفيفها إلي تركيز يقل عن ٠,١ ميكروجرام/م[٣] ($0.01 \mu g / m^3$) عند مستوي سطح الأرض. لذلك فإن الأخطار البيئية تقل كثيراً بمقارنة الانبعاثات من مصادر النقطة المرتفعة (المدخنة) فإن خزان الحفظ والانبعاثات تحدث عند أو قريباً من مستوي سطح الأرض، ولا يوجد ارتفاع لحظي لاحداث التشتت، خلال فترات الهدوء والتحولات الجوية يتوقع أن تسبب خزانات الحفظ انبعاثات ذات تركيز يزيد عن العادي . لذلك فإن التعرض المهني واستخدام معدة الحفظ المناسبة مثل أجهزة سحب الأبخرة

العضوية خلال أخذ العينات، نظافة الترشيح، وكذلك حماية العمال باستخدام نظـــارات الوقاية، المهمات غير النفاذه.

الخلاصة:

يمكن استخدام أفران الأسمنت لمعالجة العديد من أنـــواع المخلفـــات الخطـــرة. الإدارة الجيدة يمكن تنفيذها بدون زيادة في الانبعاثات أو التأثير علي البيئة. العديد من المخلفات الخطره له قيمة كبديل للمواد الخام أو الوقود، بما ينتج عنه الاستفادة ولـــيس التدمير والتثبيت. يمكن عمل التغيرات في الأفران المقامة لاحتواء المخلفات الخطـــرة بدون انفاق كبير. بالإضافة إلي التغيرات للمصادر الموجودة لا يخلق مصدرًا جديـــدًا للانبعاثات، كما يمكن أن ينتج من انشاء محرقة مخلفات خطره جديدة. لتلك الأســـباب فإن استخدام أفران الأسمنت لإدارة المخلفات الخطرة يتوقع أن يزيـــد خـــلال العقـــود القادمة.

الفصـــل السابع والعشرون

الأكسدة الرطبة

Wet Oxidation

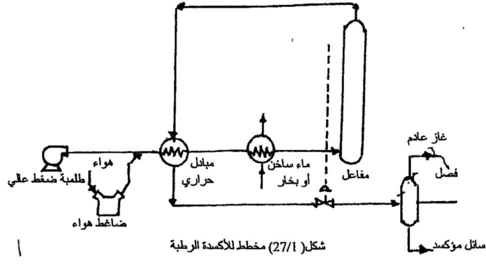


١. الوصف العام:

الأكسدة الرطبة هي عملية الأكسدة في المجال المائي والتي تتم عند إذابة أو تعلـق مركب عضوي و/أو غير عضوي قابل للأكسدة، والخلـط جيـد مـع مـصدر غـازي للأكسجين (عادة هواء) عند درجات حرارة من ١٢٥-٣٢٥°م. (٣٠٢-٦١٧° فهرنهيـت). تظل المحافظة علي ضغط ٢٠٦٩-٢٠٦٩٠ كيلو بار (٣٠٠-٣٠٠٠ رطل /البوصة المربعـة) لتعزيز تفاعل الأكسدة وإحكام درجة التبخير.

في معالجة المخلفات، تستخدم الأكسدة الرطبة في مجال درجة حـرارة ١٥٠-٢٠٠م°، (٣٠٢-٣٩٢° فهرنهيت)لأكسدة مياه الصرف المحتـوي علـي الكبريتيـد (Sulphide) وتحسين إمكانية سحب المياه من الحمأة . درجات حـرارة متوسـطة مـن ٢٠٠-٢٨٠م° (٣٩٢-٥٣٦° فهرنهيت) تكون مطلوبة في استخدامات المعالجة حيث يكون المطلوب تدمير مركبات عضوية معينة أو تحويل المركبات المنيعة إلي مواد قابلة للتحلـل البيولـوجي. درجات الحرارة الأعلا من ٢٨٠-٣٢٥م° (٥٣٦-٦١٧° فهرنهيت) توفر أساساً الأكسدة الكاملة لمحتوي مياه الصرف من المواد العضوية وغير العضوية.

عملية الأكسدة الرطبة يمكن تنفيذها في مفاعل الدفعة الواحدة (Batch Reactor) ولكـن، عادة يستخدم نظام التدفق المستمر. عناصر النظم هي طلمبة تغذية السائل عاليـة الـضغط ، مصدر أكسجين (ضاغط هواء أو مبخر الأكسجين السائل)، مفاعل، مبادلات حرارية، نظـام تحكم في العملية. المخطط الأساسي لعملية الأكسدة الرطبة موضح في الشكل (٢٧/١).



شكل(27/1) مخطط للأكسدة الرطبة

٢. قابلية استخدام الأكسدة الرطبة للمخلفات الخطره:

Applicability of Wet Oxidation To Hazardous Wastes

تفاعلات عملية الأكسدة الرطبة تحدث تحت ظروف الوصف العام بالرغم من حالة التشتت عادة الأكسدة، سواء كانت مذابة، هلامية (Colloidal)، أو عالق دقيق أو خشن، المعيار الرئيسي هو تركيز المواد القابلة للأكسدة التي تتطلب أكسجين كيماوي (COD) حوالى ١٥٠٠٠ إلي ١٥٠٠٠٠ ملجرام/لتر (٠,١٢٥ إلي ١,٢٥ رطل / جالون).

إذا كانت المخلفات قد وجدت في أى من الأشكال السابقة مع مطالب الأكسجين الكيماوي المطلوب في حدود المجال القابل للتطبيق، فإن الخليط يمكن تغذيته مباشرة إلي نظام الأكسدة الرطبة، المخاليط عالية التركيز يمكن تخفيفها لتكوين تدفق تغذية واحد للأكسجين الكيماوي المطلوب (COD) أو يمكن أن يكون تدفق جانبي إلي المجرى المائي (Aqueous Stream) عند نسبة تطابق متطلبات الأكسجين الكيماوي المطلوب، التقنية الأخيرة تم استخدامها بنجاح للزيوت السامة، سوائل عمليات الغسيل الكيماوية، متفجرات الدفع (Propellants) وكذلك العمليات الصناعية مثل عمليات لب الخشب وبعض العمليات المعدنية، (Extractive Metallurgey).

غالباً كل استخدامات الأكسدة الرطبة في معالجة المخلفات الخطرة تكون مؤثرة، معظم المركبات العضوية تكون متكافئة الأكسدة (Stiochiometrically Oxidzed) حيث الكربون يتحول إلي ثاني أكسيد الكربون، الهيدروجين إلي الماء، الهالوجين إلي الهاليدز، الكبريت إلي الكبريتات والفوسفور إلي الفوسفات ، والنيتروجين إلي الأمونيا، النترات إلي عنصر النيتروجين . المركبات العضوية ذات المقاومة للأكسدة هي المركبات الأروماتية المهلجنة (Halogenated Organic Compound) مثل الفقد فقد وجد أن مونو، دا كلوروبنزين لهم نسبة تدمير ٧٠% بينما نسبة التدمير للعديد من المركبات الأخرى كانت حوالي ٩٩%.

عند نسبة تدمير لـ(COD) أو أكثر، فإن المادة العضوية المتبقية تكون مكونة من مركبات ذات وزن جزيئ منخفض، غالباً أحماض الكاربوكسيل (Carboxylic Acids) . لذلك، فإن ناتج الأكسدة تتم معالجته بطرق المعالجة البيولوجية اختبارات السمية لناتج الأكسدة الرطبة أظهر أن عدم سمية المركبات العضوية الخطره هي أساساً تكتمل عند وصول نسبة التدمير إلي ٨٥% أو أكثر.

اعتبارات نظرية للاكسدة الرطبة:

تاثير درجة الحرارة علي معدلات الأكسدة الرطبة هو أنه بالنسبة لمعظم المركبات العضوية، فإن درجة في المجال من ٢٠٠-٢٨٠°م (٣٩٢-٥٣٦° فهرنهيت) وجد أنها تحقق ما يزيد عن ٩٩% كفاءة تدمير للمركب في مدة من ١٥-٦٠ دقيقة.

بالنسبة للمركبات التي تقاوم الأكسدة ، يمكن استخدام درجة حرارة أعلا للحصول علي كفاءة تدمير عالية. كذلك استخدام عدد من العوامل الوسيطه المتجانسة وغير المتجانسة في عملية الأكسدة الرطبة حيث كانت مؤثرة في تنشيطها . ضبط الرقم الهيدروجيني (Ph)، خاصة إلي قيم منخفضة يمكن كذلك أن يعجل معدل تفاعل الاكسدة بالنسبة لمركبات عضوية معينة. معدلات تفاعل الأكسدة الرطبة ليست حساسة للضغط كما هي حساسة لدرجة الحرارة.

الماء هو العامل الوسيط كذلك مواد أخرى مثل كبريتات النحاس الذى يساعد في عملية الأكسدة الرطبة .

في حالات التشغيل لعملية الأكسدة الرطبة، ضبط الماءوالغازات الثابتة إلي حالة اتزان البخار-السائل. يمكن ضبط البخار لتأثر توزيع الماء في أى مكان من حوالى نسبة ١٠٠% سائل إلي البخار الكامل تقريباً، أو بخار الماء. عملياً، يتم ضبط التوزيع لاستمرار المجال الرطب الذى يكفي لتوفير الانتقال للمواد الصلبة والمواد المذابة وليسمح بالتبخير الكافي لازالة حرارةالتفاعل. الحرارة التي تنطلق عندئذ يمكن أن يسخرها لانتاج البخار أو الماء الساخن بعمليات الاستعادة غير المباشرة للحرارة.

أشكال معدة الأكسدة الرطبة:

يوجد ثلاثة أنواع أساسية من معدات الأكسدة الرطبة لمعالجة المخلفات الخطره. تلك الأشكال تختلف كثيراً في تصميم المفاعل ويمكن تقسيمها كالآتي:

١. نظام العامود الرأسي (فوق الأرض).
٢. نظام المفاعل بحوض التقليب (Stirred Tank).
٣. نظام المفاعل بالأنبوب الرأسي (تحت الأرض).

مفاعل العامود الرأسي فوق الأرض:

هذا المفاعل يتكون من عامود فقاعات بالتدفق الموازي والذى بمكن أن يكون بإعاقة (Baffled) أو بدون ، طبقاً لحالة الخلط المطلوبة، مثال لهذا المفاعل هو ماركة (Zimpro).

مفاعل حوض التقليب:

مفاعل حوض التقليب، يتكون من سلسلة من أحواض المفاعلات بالقلاب.

مفاعل الأنبوب العمودي تحت الأرض:

مفاعل الأنبوب العمودي تحت الأرض تستخدم تقنية الحفر لحقول الزيت لتوفير بئر محفور بالقيسون والعزل والذى يعمل كمفاعل الأكسدة الرطبة، المفاعل يمتد إلي ما يقرب من واحد ميل تحت سطح الأرض ويعمل عند درجة حرارة ٢٨٨ °م (٥٥٠° فهرنهيت).

التأثير البيئي لنظم الأكسدة الرطبة:

يتم معالجة المخلفات الخطره بالأكسدة الرطبة بغرض إزالة السمية (Detoxification). في طريقة المعالجة هذه، يخرج تيارين من المائع، الغاز والسائل المؤكسد من عملية الأكسدة. السائل الخارج يمكن فصله في بعض الحالات إلي الجزء السائل مع كل المكونات المذابة والمواد الصلبة غير المذابة. الأثر البيئي لمجالات تلك الموائع (أى الغاز، السائل، الصلب) يجب أعلانه عند استخدام الأكسدة الرطبة لمعالجة المخلفات الخطره.

مكونات الغاز الخارجة ونظم المعالجة:

معالجة المخلفات الخطره بالأكسدة الرطبة تتم عادة إلي حد أن المركبات العضوية السامة يكون قد تم تدميرها تماماً، ولكن، منتجات الأكسدة لا تتحول كلية إلي ثاني أكسيد الكربون والماء، بعض المواد العضوية ذات الوزن الجزيئي المنخفض مثل (Acetaldhyde) (Acetic Acide), (Acetone), (Methanol), تتكون كذلك كناتج للتحلل. تلك المركبات ذات الوزن الجزيئ المنخفض تكون أكثر تطايراً (Volatile) عن المركبات الأصلية وتوزع ما بين الغاز المنتج والسائل المؤكسد المنتج. تركيز تلك المركبات ذات الوزن الجزيئ المنخفض في الغاز الخارج من عملية الأكسدة الرطبة يتراوح من ١٠ إلي ١٠٠٠ جزء في المليون (مقاس كهيدروكربون كلي مقدرا كالميثان).

المركبات العضوية المتطايرة التي انبعثت من عملية الأكسدة الرطبة في الصاعد المنطلق يمكن التحكم فيها بالعديد من التقنيات بما فيها تقنية الغسيل (Scrubbing) الامتصاص بحبيبات الكربون المنشط، الأكسدة الحرارية، التقنية المستخدمة يتم اختبارها طبقاً لكل حالة علي حدة،

مكونات والتخلص من السائل المنتج:

Composition And Disposal Of Liquid Effluents

السوائل المنتجة من معالجة المخلفات الخطره بالأكسدة الرطبة عادة تحتوى علي كميات مقاسة من المركبات ذات الوزن الجزيئ المنخفض غالباً يكون

(Carboxylic Acids And Other Carbonyl Group Compounds)

تلك المواد العضوية المذابة يتم معالجتها بواسطة المعالجة البيولوجية لمياه الصرف أو بالمعالجة البيولوجية مع العمليات الطبيعية/الكيميائية. مجموع الأكسدة الرطبة التي يليها المعالجة البيولوجية والطبيعية / الكيماوية يمكن أن ينتج مياه معالجة ذات نوعية عالية والتي تمكن من الصرف مباشرة أو إعادة الاستخدام.

المخلفات الصلبة :

المياه المنتجة من نظام الأكسدة الرطبة تحتوي علي مواد صلبة عالقة إذا كانت المخلفات السائلة(قبل المعالجة) ذات محتوي معدني عالي، ومكونات من الرماد، أو أملاح

مذابة التي ترسب خلال مرحلة الأكسدة الرطبة، المواد الصلبة عادة تشمل الأكاسيد المعدنية وأملاح غير مذابة أخري مثل الكبريتات، الفوسفات والسيليكات. الرماد غير المذاب عادة يتم إزالة المياه منه ثم التخلص النهائي في الأرض ، كما يمكن توجيهه مباشرة مع السائل الخارج من المعالجة إلي نظام المعالجة البيولوجية.

تاريخ حالات:

الاستخدام العادم لمعالجة المخلفات الصلبة:

لقد ثبت أن الأكسدة الرطبة مؤثرة في معالجة العديد من المخلفات الرطبة. عموماً المخلفات المحتوية علي السيانيدات والسلفيدات العضوية وغير العضوية يمكن معالجتها بسهولة بالأكسدة الرطبة عند درجات حرارة أقل من ٢٥٠ْم (٤٨٢ْ فهرنهيت) وضغط أقل من ١٣٨٠٠ بار(٢٠٠٠ رطل / البوصة المربعة). المخلفات المحتوية علي الهيدروكربونات الأليفاتية المواد العضوية الأليفاتية المكلوره الفينولز، الهيدروكربونات الأروماتية، المركبات الهتيروسيكليك المحتوية علي ذرات الأكسجين، النيتروجين أو الكبريت تلك من السهل أكسدتها كذلك تحت ظروف الأكسدة الرطبة المشابهة. المخلفات المحتوي مركبات أروماتية مهلجنة (مثل Dichlorobenzene , Hexchloro Benxene) تحتاج درجات حرارة أعلا من ٣٢٠ْم (٦٠٨ْ فهرنهيت) وضغط يزيد عن ٢٠٧٠٠ بار (٣٠٠٠ رطل/البوصة المربعة). وذلك لإمكان الأكسدة الرطبة المؤثرة.

عند استخدام الأكسدة الرطبة لمخلفات معينة،فإن المعالجة المؤثرة تعرف بالقدرة علي تحقيق الهدف من المعالجة، في معظم الحالات، حيث تستخدم الأكسدة الرطبة للمخلفات الخطره، فإن الهدف من المعالجة هو إزالة السمية من مياه الصرف للمعالجة البيولوجية التالية. لتحقيق متطلبات إزالة السمية هذه فإن تدمير مواد عضوية سامة معينة إلي مستويات تركيز منخفضة يكون عادة هو المطلوب. كفاءة التدمير الكلية لمركبات عضوية معينة التي يمكن تنفيذها بالأكسدة الرطبة تتوقف عادة علي بناء المركب، الخليط، درجة حرارة المعالجة المستخدمة .

الحالة رقم (١):

استخدمت (Sterling Organic. U.K.) الأكسدة الرطبة لمعالجة مياه الصرف المنتجة من إنتاج (Acetaminophen) . مياه الصرف عالية التركيز وعالية التلوين وتحتوي (P-Aminophenol, Phenols) مركبات الكبريت المختزلة، ومركبات عضوية أخرى . مياه الصرف تحتوي كذلك تركيز عالى من الأملاح المذابة، تحليل مياه الصرف ومياه الصرف المؤكسدة موضح في الجدول التالي وحدة الأكسدة الرطبة المستخدمة حققت كفاءات تدمير عالية للأكسجين الكيماوي المطلوب، مكونات عضوية معينة مركبات الكبريت المختزلة.

جدول (٢٧/١) الأكسدة الرطبة لمياه الصرف (Acetaminophen)

المعيار	مياه الصرف	مياه الصرف المؤكسدة
الأكسجين الكيماوي المطلوب (COD) ملجرام/لتر	٦٩,١٠٠	٢٥٩٠
نسبة التدمير لـ COD	–	٩٦,٢
الفينول الكلي ملجرام/لتر	٧٧٤	١٨
P-Aminophenol ملجرام /لتر	٦٩٥٠	٠,٠٦٧
نسبة P-Aminophenol الذى تم تدميره ٪	–	٩٩,٩٩
وحدات اللون (APHA)	–	٥٩٠
الكبريت المختزل ملجرام/لتر	٣٢,٨١٠	أقل من ٢,٨
نسبة الكبريت المختزل المدمر	–	٩٩,٩٩
كبريت / كبريتات ملجرام/لتر	١٠٢٠٠	٤٩١٠٠
pH	١٠,٢	١,٨

وحدة الأكسدة الرطبة المستخدمة صممت لعملية المعالجة بمعدل تدفق ١١٢ لتر في الدقيقة (٢٩,٦ جرام في الدقيقة) من مياه الصرف مع سحب أكسجين ٨٠ جرام/لتر. المفاعل يعمل عند حوالي ٢٦٠ °م (٥٠٠ ° فهرنهيت)/ 10.3 MPA (١٥٠٠ رطل/البوصة المربعة) مع زمن مكوث هيدروليكي ساعة واحدة. وحدة الأكسدة الرطبة لها نسبة تدفق تقليب مياه الصرف ٢ :١ ويتم ضبطها لجميع حالات التدفق ما بين المعدلات القصوي والدنيا. وحدة الأكسدة الرطبة تصنع من درجات مختلفة من التيتانيوم.

الحالة رقم (٢):

في هذه الحالة استخدمت الأكسدة الرطبة لإزالة السمية من سائل غسيل غاز فحم الكوك واستعادة المنتجات المقيدة من التدفق لمعالج سائل غسيل غاز فرن الكوك يحتوي علي السيانيدات، الفينولات، ثيوسيانيت (Thiosulfates), (Thiocyantes) ، ومكونات عضوية أخري. في الأكسدة الرطبة، تتحول السيانيد إلي ثاني أكسيد الكربون والأمونيا،الثيوسيانيت تتحول إلي الكبريتات . في هذه العملية يتم فصل الأبخرة من تدفقات السائل في المفاعل وتستخدم للتسخين المسبق للمخلفات القادمة . السائل عالي الملوحة الذى تأكسد يتم تركيزه بهذا الساخن الذى تم عزله ويحتوي علي ما يقرب من ١٥% كبريتات الأمونيوم وزائد من حامض الكبريتيك. يمكن استعادة البللورات من كبريتات الأمونيوم من المحلول المالح الذى تحت له الأكسدة الرطبة ويتم بيعها كسماد. الجدول (٢٧/٢) يبين التحاليل المثالية لسائل غسيل غاز فرن الكوك والمحلول الملحي المركز.

المعيار	سائل الغسيل	السائل المؤكسد
* معدل التدفق لتر/الدقيقة	٣٢–٤٢	–
* درجة حرارة الأكسدة °م	–	٢٧١
* الأكسجين الكيماوي المطلوب ملجرام/لتر	١٤٣٠٠٠	٤١٠٠
* النسب المئوية لتدمير الأكسجين الكيماوي المطلوب COD		٩٧,١
* NH_4SCN ملجرام/لتر	١٢٤٠٠٠	٢٠٠
* $(NH_4)SO_4$ ملجرام/لتر	٣٤٢٠٠	–
* نسبة تدمير ٪ $(NH_4)_2SO_4$	–	٩٩,٨
* المواد الصلبة العالقة ملجرام/لتر	٣٣٠٠	١٠٠
* pH	٨,١	١,٧

في نظام الأكسدة الرطبة هنا، تم معالجة تدفق متوسط مقداره ٣٢–٤٢ لتر/الدقيقة (٨,٥–١١,١ جالون/الدقيقة) والعمل عند أقصي درجة حرارة ٢٨٠°م (٥٣٦° فهرنهيت) وضغط (9.0 Mpa) (١٣١٠ رطل/البوصة المربعة).

سائل غسيل غاز فرن الكوك والسائل المعالج لهما عدوانية شديدة، واستخدمت درجات مختلفة من التيتانيوم في تصنيع نظام الأكسدة الرطبة.

الحالة رقم (٣):

هذه الحالة كانت في شركة بترول صينية والتي استخدمت الأكسدة الرطبة لمعالجة المخلفات القلوية الناتجة عند غسيل غاز الإيثيلين من وحدة التكسير لإزالة المنتجات الجانبية الحامضية، هذه المخلفات الكاوية تحتوي علي كربونات الصوديوم، سلفيد الصوديوم، مركبات الكحول الكبريتي (Mercaptans) والفينولات ، ومستحلب الهيدروكربون . في معالجة المخلفات الكاوية (Spent Caustic) بالأكسدة الرطبة، فإن الكبريتيد يتحول إلي الكبريتات كذلك فإن مركبات الكحول الكبريتي تتأكسد مع مكونات عضوية أخري. منتجات الأكسدة هي الكبريتات، الكربونات، الماء، آن أيونات حامض الكربوكسيليك ذو الوزن الجزيئ المنخفض (مثل الاسيتيت). تحليل المخلفات الكاوية والسوائل المؤكسدة من شركة البترول الصينية موضح في الجدول (٣/٢٧). السائل المعالج بالأكسدة الرطبة بعد تعادله وتخفيفه يتم ارساله إلي وحدة المعالجة البيولوجية.

جدول (٢٧/٣) الأكسدة الرطبة العادم القلوي في مصنع البترول الصيني

المعيار	السائل القلوي	السائل المؤكسد
الأكسجين الكيماوي المطلوب COD ملجرام/لتر	٣٣,٠٤٨	٨٤٦
نسبة خفض COD ٪	–	٩٧,٤
Na_2S ملجرام/لتر	١٦٥٠	–
إجمالي الكبريتات ككبريت ملجرام/لتر	١٥٧١٨	–
NaHS ملجرام/لتر	٢٦٢٩٠	–
نسبة إزالة السلفيد ٪	–	١٠٠
إجمالى مركبات الكحول الكبريتي ملجرام/لتر	٧٠٤٠	أقل من ٠,٥
نسبة إزالة الكحول الكبريتي	–	99.99<
الزيوت والبلمرات ملجرام/لتر	١٦٨	٧
الفينول الكلي ملجرام/لتر	٢٨٧	٥,٣

في هذه الحالة، تم تصميم ثلاث وحدات للأكسدة الرطبة لمعالجة سوائل القلوي العادمة، كل وحدة لها طاقة ٩٤,٦ لتر في الدقيقة (٢٥ جالون) . مفاعل الأكسدة الرطبة تم تصميمه ليعمل عند أقصي درجة حرارة ٢٠٠°م وأقصي ضغط ٤٠٠ رطل/البوصة المربعة. وقد حققت تلك الوحدة كفاءة تدمير عالية للأكسجين الكيماوي المطلوب (COD)، الكبريتيدات، مركبات الكحول الكبريتية، ومكونات أخري . تدمير السلفيدات ومركبات الكحول الكبريتية قد ساعد علي خفض انبعاثات الرائحة إلي حد كبير من مجمع صناعة البترول.

اقتصاديات الأكسدة الرطبة:

أ. التكاليف الرأسمالية:

بمقارنة التكاليف الرأسمالية للأكسدة الرطبة مع الحرق للسائل أظهر أن الأكسدة تمثل ٥٠% تقريباً زيادة في التكلفة.

ب. تكاليف التشغيل:

مقارنة تكاليف التشغيل للأكسدة الرطبة وحرق السائل أظهر أن تكاليف التشغيل بالأكسدة الرطبة تمثل حوالى ٣٠% من تكاليف التشغيل لحرق السائل.

الفصل الثامن والعشرون

خلط الأسفلت

Asphalt Blending

28

عمليات التثبيت / التجميد هي من بين عدد محدود من تقنيات إدارة الموارد الصلبة والخطره التي تستخدم علي نطاق واسع. يمكن تعريف التثبيت/التجميد (Stabilization/Solidification) بأنه تغليف المخلفات في مادة صلبة ذات قوة صلابة عالية، حيث خطورة المخلفات تقل بتحويلها إلي الشكل الأقل إذابة، الأقل حركة ، أو الأقل سمية (التثبيت). التغليف الناتج عن عملية التجميد قد يكون ذلك للجزيئات الدقيقة، جسيمات المخلفات والذى يسمي التغليف الصغير أو المجهري أو كتلة ضخمة أو حاوية للمخلفات (التغليف الكبير). في أى من الحالات الهدف هو خفض حركة الملوث من المخلفات بخفض المساحة السطحية المعرضة للترشيح بالسوائل (Leaching Fluids). معظم عمليات التثبيت/التجميد المستخدمة حالياً مبنية علي خرج المخلفات بمادة رباط. مادة الرباط المستخدمة عادة هي تلك التي يحدث لها تفاعلات أسمنتية، حيث تتفاعل مع الماء لتكوين مادة صلبة. من بين مواد الرباط التقليدية المستخدمة الأسمنت البورتلاندي، خليط من الجير المطفي والرماد المتطاير، خبث الفرن العالي المطحون، غبار فرن الأسمنت، أو مخاليط مختلفة من تلك المادة الأسمنتية المنتجة تكون عموماً بللورية ذات مسامية منخفضة نسبياً ونفاذية ضعيفة، الملوثات يتم احتجازها خلال البللورات بالرباط الكيماوي مع البناء البللوري أو بالإيلاج خلال الثقوب الصغيرة. رغم أن العمليات الأسمنتية من نوع التثبيت/التجميد هي المستخدمة عادة اليوم، فإنه توجد أنواع أخرى التي يمكن استخدامها. من بين تلك هي احتواء المادة في المادة الأسفلتية. يمكن عمل ذلك باستخدام إما الأسفلت الساخن أو البارد. خلط الأسفلت له مميزات كثيرة لأنواع معينة من المخلفات. تحديداً، فهو عامل تجميد مفضل للمخلفات العضوية مقارنة بمادة الرباط الأسمنتية. مواد الرباط الأسفلتية لها ميزة في أن المنتج النهائي يمكن استخدامه في الإنشاء.

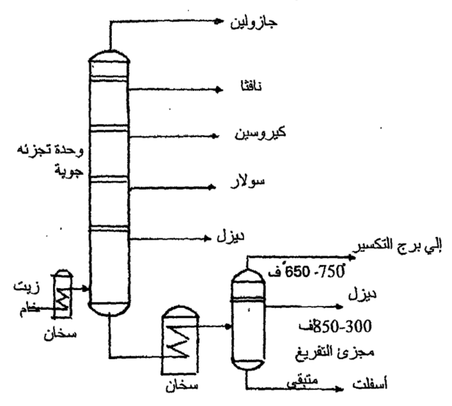
عمليات الأسفلت تم بحثها منذ ١٩٥٠ لاحتواء وتغليف المخلفات العضوية. تم عمل أبحاث قليلة علي استخدام الأسفلت في معالجة المخلفات الخطره أو التربة الملوثة. لقد وجد أن الإحتواء في الأسفلت الساخن كما يستخدم في مشروعات الرصف، والأسفلت البارد ومكوناً، المستحلب الذى يمكن استخدامه.

٢. خواص الأسفلت:

الأسمنت الأسفلتي هو مادة بيتومينية طبيعية التي تنتج بتقطير البترول، لونها مابين البني الغامق إلي الأسود. الاستخدام الأول للأسمنت الأسفلتي هو في الرصف. لقد استخدم منذ أمد بعيد للحام جسم السفينة، وفي الانشاءات المانع للمياه، وفي تحنيط المومياء.

معظم أسفلت الرصف المستخدم حالياً يتم الحصول عليه بتصنيع البترول الخام. مادة الأسفلت المتبقية بعد استعادة المقطرات المفيدة مثل الجازولين، الكيروسين، والزيوت تصنف كبيتومين. الشكل (٢٨/١) يوضح عملية التقطير المستخدمة لفصل مختلف الأقسام طبقاً لدرجة غليانها. الأسفلت هو مادة متبقية عند درجة حرارة ٨٠٠-١٠٥٠°فهرنهيت الأسفلت المستخدم عادة في انشاءات الرصف المرنة يمكن تقسيمه إلي ثلاث أنواع.

١. الأسفلت الأسمنتي.
٢. الأسفلت المستحلب.
٣. الأسفلت المخفف (Cutback).



شكل(28/1) فصل الزيت الخام إلي المقطرات و الأسفلت

الأسفلت الأسمنتي : (Asphalt Cements)

كما تم وصفه يتم الحصول عليه بتقطير البترول الخام. وهو مادة شبه صلبة، سوداء، لزقة، وعالية اللزوجة، وهي عالية المقاومة لمعظم القلويات، الأحماض، والأملاح، بما يجعله مادة رباط ممتازة لتثبيت الكثير من المخلفات الخطره. لكونه لزقا بدرجة عالية في الحالة الساخنة، فإنه يلتصق مع جسيمات المخلفات وربطها مع التبريد.

الأسفلت المستحلب:

وهو خليط من الأسفلت الأسمنتي، الماء، عامل الاستحلاب. الأسفلت الأسمنتي لا يذوب في الماء، لذلك فإن الاثنين يوجدان في مجالات منفصلة. عامل الاستحلاب يطفي شحنة كهربية علي أسطح نقاط الأسمنت الأسفلتي، والذى يسبب لها التنافر بين الواحدة والأخرى ولا يندمجا لحين إضافة أيونات مضادة.

الاسفلت المخفف:

وهو سائل أسفلتي مصنع بإضافة (التخفيف) مذيبات بترولية إلي الأسفلت الأسمنتي وهذا له استخدام قليل.

أهمية الأسفلت الأسمنتي كعامل رباط للمخلفات الخطره مبني علي كل من خواصه الطبيعية والكيماوية. عند التجميد فإن الأسفلت الأسمنتي يصبح صلب مع قليل من النفاذية، وقادر علي خفض الالتصاق بين الماء والملوثات. لذلك، فإن القابلية للترشيح (Leachability) يتم خفضها كثيراً، البنية الكيميائية للأسفلت تساعد في تعيين قدرات الرباط للمخلفات الخطره. المكونات الرئيسية للأسفلت الأسمنتي، كما هو متوقع، هي الكربون والهيدروجين. الكبريت يكون موجوداً كذلك عند حوالي ٠,٠٥ إلي ٥% بالوزن، مع كميات أقل من الأكسجين والنيتروجين، والمعادن مثل النيكل والفناديوم، الأسفلت الأسمنتي يحتوي جزيئات ذات التسلسل المستقيم أو المتشعب (الأليفاتية)، جزيئات حلقية بسيطة أو معقدة مشبعة (الحلقة الأليفاتية Cycloaliphatics). ولكن المجموعات الفعالة (Functional) المحتوية علي الكبريت، النيتروجين ، والأكسجين، تكون أحياناً ملتصقة مع تلك الجزيئات، بما يجعلها زائدة القطبية (More Polar). الطبيعة غير المتجانسة للأسفلت الأسمنتي تقوم بدور هام في قدرته علي حجز الملوثات. نظراً لأن لديه كلا من المواقع القطبية وغير القطبية، فإنه قادر علي الرباط مع العديد من مركبات المخلفات الخطره.

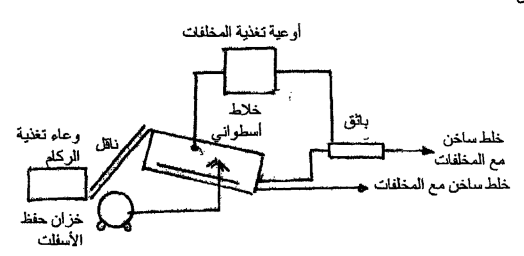
٣. عمليات الأسفلت الأسمنتي الساخن:

Hot asphalt Cement Processes

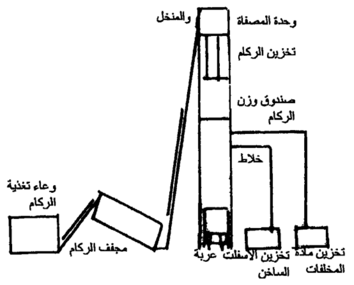
أ. وصف العملية:

في عملية الأسفلت علي الساخن، فإنه يتم إضافة المخلفات في شكل الردغة (Slurry) مع الأسفلت المنصهر (البيتومين) في الخلاط علي الساخن/الباثق. خلال التسخين، يتم تبخير الرطوبة في المخلفات، مع التبريد، تصبح المخلفات مغلفة في الأسفلت كخليط متجانس، يوجد نوعين من نظم خلط الأسفلت علي الساخن (Hot-mix Asphalt) وهما نظام الدفعة الواحدة (Batch)، ونظام الخلط البرميلي (Drum Mix) وكلاهما ينتج منتجات متشابهة.

مخطط لوحدة الخلط البرميلية موضح في الشكل (٢٨/٢). الركام المستخدم في مادة الرصف يتم إضافة الخلاط البرميلي السائل، حيث يتم تجفيفه وتسخينه مع تحركه خلال الخلاط. الأسفلت الأسمنتي يتم ضخه في وسط الخلاط، حيث يختلط مع الركام ويغلفه. الخليط الأسفلتي الساخن يخرج من الخلاط إلي حوض التخزين ثم إلي العربة القلاب لنقله إلي موقع الإنشاء. في نظام الخلط المرحلي (علي دفعات) الموضح في الشكل (٢٨/٣) ، يتم تجفيف الركام منفصلاً في المجفف البرميلي قبل ارساله إلي البرج، حيث يتم فرزه وتخزينه بالمنخل، الركام الذى تم نخله أو غربلته يتم تخزينه ساخناً وخلطه معاً ثانياً بالنسبة المطلوبة. عندئذ يتم صرف الركام الجاف إلي خلاط العجن (Pugmill)، ويتم رش الأسفلت الأسمنتي الساخن في خلاط العجن علي الركام. بعد الخلط يتم تصريف الأسفلت الأسمنتي مباشرة إلي عربات القلاب أو حفظه في أحواض ساخنة.



شكل(28/2) مخطط لعملية أسطوانة الخلط الساخن للأسفلت



شكل (٢٨/٣): مخطط لعملية الخلط الساخن للأسفلت بالدفعة الواحدة

المواد الملوثة ، من الممكن إضافتها بعد الطحن للحصول علي الحجم المناسب حيث يتم الخلط في الخلاط البرميلي أو خلاط العجن، ولكن من المفضل أن يتم إضافتها في شكل ردغة، في باثق منفصل. يتم تسخين الباثق (Extruder) لجعل الأسفلت الأسمنتي منصهراً ولتبخير المياه من المواد الملوثة. عند درجات الحرارة تلك، فإن معظم الملوثات المتطايرة تتبخر، والباقي يتم تغليفه، المواد العضوية المتطايرة قد تحتاج إلي أن يتم اقتناصها ومعالجتها بالإدمصاص بالكربون المنشط لمنع حدوث مشاكل تلوث الهواء. الحلزون داخل الباثق يخلط المادة حتي يتم ارسلها إلي أنبوب الصرف. معدل الإنتاج مرتفع حتي ٣٠٠ كيلوجرام/الساعة.

المنتج النهائي، الخليط المتجانس المنبثق للمخلفات الصلبة والأسفلت الأسمنتي، يتم عندئذ صرفه من الباثق إلي برميل بسعة ٥٥ جالون. أحد المميزات لهذه العملية هو أنها تحقق خفض في الحجم لمواد الردغة بنسبة حوالى ٦٠%. هذه القيمة تعتمد إلي حد كبير علي نوع المخلفات. تغيرات الحجم تتراوح ما بين ٠,٥ :١ إلي ما يصل حتي ٢,٤ :١ طبقاً لخواص تدفقات المخلفات.

٤. الاستخدامات الممكنة:

عملية خلط المخلفات بطريقة خليط الأسفلت الساخن (Hot-Mix Asphalt) تم تطويرها لمحاليل المخلفات المشعة ذات المستوي المنخفض والمتوسط. تلك المحاليل تشمل، مركزات المبخر، حمأة المرشح، ردغة راتنج التبادل الأيوني. نتائج الدراسة علي تثبيت المخلفات المشعة باستخدام الأسفلت الأسمنتي الساخن مقارنة بالمخلفات ذات الأساس الأسمنتي، قد أظهرت أن إمكانية الترشيح ونزع المواد (Leach ability) من

الأسفلت الأسمنتي منخفضة جداً، المواد المتطايرة وشبه المتطايرة من المحتمل أن لا يتم احتجازها في الكتلة المتجمدة ولكن تتم إزالتها مع بخار الماء بسبب ارتفاع درجة حرارة العملية. بخار الماء الصاعد من الباثق عند التشغيل يجب أن يتم جمعه ومعالجته.

عملية أسفلت الخلط الساخن تم تقييمها لخليط المخلفات المشعة والكيماوية الخطره مثل الحمأة من عمليات الطلاء المعدني، الصرف المعملي، عمليات تنظيف المعادن، وعمليات إزالة الملوثات، مياه النظافة. عادة يتم تصميم الأسفلت الأسمنتي لاحتواء الملوثات مثل النترات،السيانيد، النيكل، والكادميوم وكذلك الملوثات المشعة. في كثير من الدراسات ثبت أن فصل الملوثات بالترشيح انخفض إلي اقل من المعايير المقررة. ولكن هناك تحفظاً نحو متانة المنشأ نظراً لتغير الشكل بفعل الأحمال وذلك بالنسبة لحالة المواد المشعة.

تم دراسة العديد من مواد المخلفات نحو إمكانية تغليفها في أسفلت الخلط الساخن. من هذه، مخلفات المطاط، الرماد، تربة التلوث البترولي، رمال الترميل لسطح المعدن، مخلفات المعادن الثقيلة.

المصدر الرئيسي للمخلفات المناسب استخدامها في خليط الأسفلت الساخن هو مخلفات الإطارات. مواد الرصف من الأسفلت/الاطارات تستخدم في كثير من الولايات الأمريكية. المطاط المطحون المنتج من عمليات طحن الإطارات يتفاعل سريعاً مع الأسفلت الأسمنتي مكوناً مادة تسمي الأسفلت المطاط (Asphalt Rubber). تركيز المطاط يتراوح ما بين ٥ إلي ٣٠% بالوزن في الخليط. حوالى ٢% من كل الإطارات الكهنة يتم تدويرها سنوياً إلي الأسفلت، مع احتمال زيادة هذا الرقم.

الرماد المتطاير نتيجة حرق الفحم ومخلفات المحارق للمخلفات المنزلية الصلبة وحمأة معالجة مياه الصرف تم كذلك استخدامها في خليط الأسفلت الساخن. الرماد المتطاير، حمأة الرماد (Sludge-Ash)، رماد المخلفات الصلبة المنزلية، حيث خصائص تلك المخلفات تختلف كثيراً طبقاً لنوعية الفحم المحروق أو مكونات المخلفات المحروقة. إستبدال حتى ١٥% من الركام الدقيق بحمأة الرماد في خلطات الأسفلت الأسمنتي أظهر نتائج مرضية في أحد الدراسات. معظم مواد تلك المخلفات يكون دقيق الحجم. في كثير من الحالات يكون من الضروري صهر الجسيمات إلي أحجام أكبر قبل الإستخدام في خليط الأسفلت الساخن. يوجد إحتمال غسيل معادن ثقيلة وتحديداً الرصاص والكادميوم من تلك المواد.

التربة البترولية الملوثة من تسربات الخزانات الأرضية تعتبر مناسبة لاحتوائها في خليط الأسفلت الساخن. يقدر أنه في المتوسط لازالة تسرب خزان ينتج من ٥٠-٨٠ ياردة مكعبة من التربة الملوثة. في كثير من الحالات يزيد عن ذلك كثيراً، تلك التربة هي خليط جسيمات مغطاة بمنتجات بترولية. التربة يمكن أن تعمل كركام (Aggregate) في الأسفلت الأسمنتي، وهيدروكربونات البترول سوف تمتزج مع الهيدروكربونات في الرباط الأسفلتي. المثالي هو إضافة ٥-١٠% من التربة الملوثة إلي خليط الأسفلت الساخن. لقد وجد أن خليط الأسفلت الساخن الأسمنتي المصنوع بالتربة البترولية الملوثة أن له قدرة تحمل ومناسب كمادة رصف.

أنواع أخري من التربة الملوثة تم كذلك في خليط الأسفلت الأسمنتي الساخن، حيث التربة الملوثة بالمخلفات العضوية وغير العضوية. كذلك استخدمت المخلفات الكيماوية تلك التقنية لمعالجة ما يزيد عن ٥٠% من أنواع المخلفات، والتي تشمل الحمأة الملوثات بالمعادن، الفينولات، الفينولات المكلورة، المركبات الأروماتية عديدة النواة، مخلفات غسيل المحرقة والرماد، وحمأة البويات والطلاء الكهربي، والمخلفات من إسال وتغويز الفحم والتكويك، وكذلك رمال الترميل (Sand Blasting) والتي تضاف بنسبة ٧-١٠% بالوزن ونظراً لاحتوائها علي البويات وتركيزات منخفضة من المعادن (النحاس، الرصاص، الزنك، النيكل، الكروم) لذلك فقد يتم أحياناً معالجتها بمحلول السفليد (Sulfide) لخفض الإذابة لتلك المعادن.

ولقد أظهرت الإختبارت لعينات الأسفلت الحقلية أن التخلص من تلك المعادن وترشيحها يكون دون حدود المعايير المقررة.

عمليات الأسفلت المستحلب: (Emulsified Asphalt Processes)

<u>وصف العملية:</u>

أحد التقنيات الواعدة لتثبيت المخلفات الخطره والتربة الملوثة هي المبنية علي الأسفلت المستحلب. عملية الأسفلت المستحلب هذه تعمل عند درجة الحرارة العادية، بدون الحاجة إلي التعامل مع المشاكل المصاحبة لعملية خليط الأسفلت الساخن وتحديداً تبخر الملوثات. في هذه العملية تتم عملية الالتئام إلي كتلة غير محبة للماء (Hudrophobic) بالتفاعل مع الأيونات المضادة (Counterions) في المخلفات أو بالإضافة إلي الخليط من الأسفلت والمخلفات. عند تكسر مستحلب الأسفلت فإنه يتم تحرر الماء في المخلفات والمستحلب مكوناً مجال منفصل والمجال العضوي يكون مادة ترابط (Matrix) غير محبة للماء حول الأجسام الصلبة للمخلفات. الطريقة موضحة في

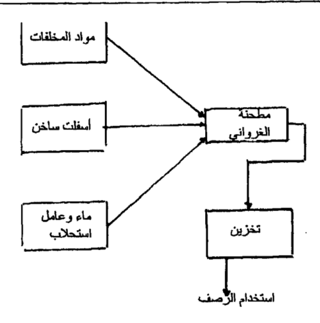
المخطط شكل (٢٨/٤) والتي يمكن استخدامها مع المخلفات عالية المحتوي من المواد الصلبة مثل الحمأة مع السوائل الملوثة أو المواد الصلبة الملوثة.

العملية يجب أن تكون ملائمة للمخلفات محل التعامل، الشحنة الأيونية للايونات المضادة للمخلفات تتحدد بإضافة مستحلبات الأسفلت الكاتأيونية والآن أيونية إلي عينات صغيرة من المخلفات وملاحظة الذى يندمج. ولذلك ، فإن كلا من الأسفلت المستحلب الآن آيوني والكاتأيوني يكون متاحاً. يتم خلط عالق مناسب من جسيمات مستحلب الأسفلت ذو شحنة جسيمات مخالفة إلي الشحنة الأيونية لملوثات المخلفات عند درجة الحرارة العادية بكميات تتراوح ما بين ٠,١ إلي ٤٠ % بالوزن. بعد الخلط فإن الخليط سوف يفقد استقراره الكيميائي بسبب الشحنة السطحية علي جسيمات الأسفلت المستحلب، مسبباً حدوث تكسير الإلتئام لمستحلب الأسفلت إلي كتلة غير محبة للماء ويتجمد.

في بعض الحالات قد يكون من الضروري إضافة عوامل تعادل إضافية مثل لبن الجير (Ca^{2+}) لمعادلة مستحلبات الأسفلت الآن آيوني أو الجبس(SO_4^{2-}) لمعادلة تلك الكاتأيونية. يلي ذلك إعطاء الخليط الوقت الكافي للاستقرار والشك (To Set And Cure) حيث المنتج النهائي الناتج يكون مادة صلبة تختلف في القوام ما بين الشبيه بالصخر إلي الهشه.

مادة الأسفلت لها عدم حب للماء عالي ونفاذية للماء قليلة ولا يمكن ترشيحها، المنتج النهائي عالي الإستقرار وغير نفاذ بالنسبة لفقد مكونات المخلفات.

مستحلبات الأسفلت عبارة عن خليط من الأسفلت والماء. نقاط الأسفلت الصغيرة جداً تكون منتشرة في الماء لعمل المستحلبات. عوامل الاستحلاب الكيماوية مثل المنظفات الصناعية يتم إضافتها ليكون المنتج مستقراً. وتلك تكون طبقة حماية حول نقاط الأسفلت المستحلبة، وتحمل شحنة كهربية التي تسبب التنافر بين النقاط بعضها البعض.



شكل(28/4) مخطط لعملية الأسفلت المستحلب

الاستخدامات المحتملة:

لقد أظهرت عملية الأسفلت المستحلب أنها مؤثرة في تجميد المخلفات الصلبة، خفض نفاذية المخلفات المتجدة ، وتحسين استقرار / تجميد المخلفات خلال عمليات استخدام الأسمنت البورتلاندي والسيليكات المذابة.

أحد العمليات التي تم تسجيلها كانت مصممة للاستخدام مع منتجات المخلفات الصلبة مثل رمال المسابك، التي تحتوي منتجات المخلفات غير المرغوبة مثل عوامل الرباط الصلبة، المعادن، والملوثات الأخرى من عمليات سباكة المعادن. وقد وجدت كذلك أنها مناسبة لتجميد المخلفات التي تعيق التفاعلات الكيميائية لعمليات التجميد التقليدية. إضافة الأسفلت المستحلب إلي نظم تجمد الأسمنت البورتلاندي التقليدية وجد أنه يحسن المنتج النهائي إلي حد كبير في أنه يصبح عالي الطرد للماء وغير نفاذ له مع عدم إنتاج سائل طافي (Supernatent) أثناء عملية التجمد.

لقد اقترح تثبيت الأسفلت للمخلفات المنتجة من صناعات إزالة الطلاء، تشطيب المعادن، الطلاء الكهربي، وما يرتبط بها من أنشطة. لقد وجد أن التغليف الدقيق مع الأسفلت أنه يقلل من صرف المعادن من السيانيد بطريقة جيدة. لقد استخدم الأسفلت المستحلب لمعالجة مخلفات الطلاء الكهربي المحتوية علي الكادميوم، الكروم، الحديد، الرصاص، الزنك، النيكل، الزئبق، السيانيد. يوجد حالياً العديد من تسويق عمليات الأسفلت البارد لتغليف التربة الملوثة بالمواد البترولية الناتج من التسرب أو الانزلاق (Spills).

عملية الخلط علي البارد تستخدم عامل استحلاب (Emulsifier) ليسمح للماء بالاتحاد مع الأسفلت لانتاج خليط له لزوجة منخفضة بما يكفي للخلط مع الركام (التربة الملوثة). هذا المستحلب يحافظ علي جسيمات الأسفلت أن تظل منفصلة عن بعضها البعض بواسطة طبقة رقيقة من الماء. عند خلط الأسفلت المستحلب والركام ووصفهم فإن الضغط الناتج عن الدمك يعمل علي تكسير طبقة الماء بما يسمح لجسيمات الأسفلت أن تلتصق مع بعضها ومع الركام. المادة الناتجة يمكن استخدامها لرصف الطرق. ولكن وجود المواد الدقيقة يمكن أن يقلل من قوة التحمل. عموماً يمكن أن تكون المواد الدقيقة في حدود ١٠% من الحجم الكلي للركام في حالة استخدام الأسفلت في الرصف.

الفصل التاسع والعشرون

عمليات الزجاج المنصهر

Molten Glass Processes



الوصف العام للعملية:

عمليات الزجاج المنصهر المختلفة لتدمير وإعاقة حركة المخلفات الخطرة متاحة تجارياً في الوقت الراهن. العمليات يمكنها تدمير المخلفات الخطره القابلة للاحتراق وبعض الأجزاء السامة وفي نفس الوقت تدخل المتبقي، مثل الرماد والمعادن الثقيلة غير المتطايرة إلي الشكل الثابت للزجاج. المنتج النهائي يتم خفض حجمه وكتلتة بطرد الرطوبة من المخلفات باستمرار وتدمير أجزاء المخلفات حرارياً ودمج المخلفات إلي زجاج كثيف وإلي منتج بللوري.

عمليات الزجاج المنصهر يمكن أن تعمل طبقاً لمبدأ تسخين جول، طاقة المكيروويف، احتراق الوقود الحفرى أو البلازما الحرارية. في أجهزة التسخين للصهر-جول (Joule – Heated Melters)، الاقطاب الموضوعة في الزجاج المنصهر توفر فولت كهربي للزجاج المنصهر، تمرير تيار كهربي خلال المكونات الأيونية القلوية في الزجاج. المقاومة الكهربية للزجاج المنصهر تنتج حرارة خلال تخوم الأقطاب عند استخدام الفولت. الحرارة يتم توزيعها بانتظام خلال الزجاج المنصهر بتيارات الحمل والطبيعية في المنصهر.

في ترجيج الميكروويف، مواد المخلفات ومكونات الزجاج يتم تسخينهم خلال خلق حرارة احتكاك بسبب ذبذبة الجزيئات القطبية (Polar Molecules) والمواد المغناطيسية في التردد العالي (3000 to 30000 MHZ) ، المجال الكهرومغناطيسي. في هذه العملية يقوم مولد الميكروويف بتوجيه طاقة الميكروويف خلال موجه الموجة المعدنية مباشرة نحو المخلفات الجاري معالجتها. التأثيرات الحرارية تصهر مواد المخلفات لتكوين الزجاج والمنتج البللوري المقاوم للترشيح وفقد الأملاح والمستقر.

بعض نظم صهر الزجاج مثل الفرن الدوار ومصهرات السيليكون التي هي نتيجة التطوير لنظم الحرق التقليدية. في تلك النظم. يتم حرق مواد المخلفات بواسطة الوقود التقليدي مثل الفحم المطحون، والجزء غير القابل للإحتراق يتم انصهاره لتكوين الخبث المنصهر.

المجال سريع النمو لمعالجة المخلفات بعمليات الزجاج المنصهر هو باستخدام البلازما الحرارية. في تلك النظم، يتم إنتاج بلازما حرارية ذات درجة حرارة عالية جداً لإيجاد تركيز عالي من الطاقة عند المخلفات الجاري معالجتها. هذا يمكن عمله خلال بطارية بلازما (Plasma Torch) أو مصهر القوس (Arc Smelter). بسبب التنوع الكبير واللجوء إلي استخدام تلك النظم خلال مجال المخلفات الخطره، فإنه يمكن وجود معلومات أكثر عن نظم البلازما في نظم البلازما في فصل آخر من باب المعالجة الحرارية.

عمليات جول للتسخين لصهر الزجاج تكون في أحد النظم الآتية:

١. التزجيج في الموقع. (In Site Nitrification)

٢. المصهرات المبطنة – الحرارية فوق الأرض.

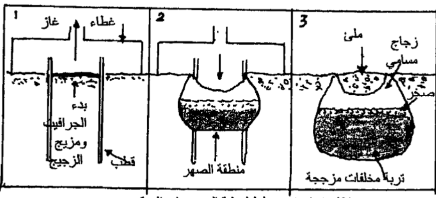
المهام الأولية:

المهام الأولية لكل الأنواع الأربع لعمليات الزجاج المنصهر هو لتدمير المكونات العضوية والنترات الكيماوية في المخلفات، وتثبيت الأجزاء المتبقية من المخلفات في مادة زجاجية مستقرة جيولوجياً، وخفض الحجم الكلي للمخلفات. حتي في حالة أنه من الضروري إضافة مكونات الزجاج فإن اندماج المخلفات وخفض الكتلة من الجفاف، الحرق، والتحلل يكون بسبب انخفاض الحجم. عمليات الزجاج المنصهر ينظر إليها كإجراءات معالجة مستمرة منتجة المخلفات في الشكل الآمن للنقل. هذه العملية تقلل حجم المخلفات بعوامل ما بين ٢، ١٠٠ طبقاً للمكونات، كثافة القابلية للتوزيع للمخلفات. حجم الحجم يقلل عموماً من تكلفة التخلص إلي درجة كبيرة.

تصميم وتشغيل العملية: Process Design And Operation

١. التزجيج في الموقع:

التزجيج في الموقع هو عملية معالجة حرارية التي تحول التربة الملوثة إلي زجاج مستقر خامل كيميائياً في شكل منتج بللورى. الشكل (٢٩/١) يبين المكونات الرئيسية وتسلسل العمل للتزجيج..



شكل (29/1) مخطط لعملية التزجيج في الموقع

مصفوفة المربع من أربع أقطاب جرافيت يتم وضعها عمودياً علي سطح التربة الملوثة المطلوب معالجتها. لأن التربة ليست موصل كهربي عند طرد الرطوبة منها، فإنه يتم وضع قشور من الجرافيت الموصل ومزيج مكلس من الرمل والمواد المنصهره لصنع الزجاج (Frit) والذى يسمي مزيج التزجج ليعمل بادئ الممر (Starter path). الطاقة المنتجة تعمل علي التسخين الأولي لبادئ الممر والتربة المحيطة إلي درجات حرارة أعلا من ٢٠٠٠ ْم، أو أعلا من درجات حرارة الانصهار الأولية للتربة من ١١٠٠ ْم إلي ١٤٠٠ ْم، بادئ الممر من الجرافيت يتم استهلاكه بالأكسدة ويتم انتقال التيار إلي التربة المنصهرة، التي تكون موصل للكهرباء. عند هذه المرحلة تم قياس درجات الحرارة ما بين ١٤٥٠ و ١٦٠٠ ْم. مع نمو منطقة الانصهار أو التزجج، فإنها تحتوي العناصر الخطره غير المتطايرة وشبه متطايرة (مثل المعادن الثقيلة). درجة الحرارة العالية للعملية تدمر المكونات العضوية بفعل التحلل الحراري (Pyrolysis). المنتجات المتحللة تتحرك نحو السطح لمنطقة التزجج، حيث تحترق في وجود الأكسجين. الغطاء الموجود فوق المنطقة المزججة يوجه الغازات الصاعدة إلي نظام المعالجة في حالة الضرورة.

في بعض الحالات حيث يكون الخفض في الحجم كبيراً جداً بواسطة العملية وإمكانية احتواء المخلفات منخفضة، كما في حالة بعض مخلفات الحمأة الخطره، فإنه يكون من المناسب دمج المواد في شكل وضع منفرد بإرسال الحمأة أو التربة الملوثة إلي الأقطاب. هذا حقيقي خاصة عندما يكون عمق التلوث (أقل من ٣ متر). في تلك الحالات، فإن تغذية الحمأة إلي الأقطاب سوف كذلك يدمج كل الحمأة عند موقع التخلص إلي مساحة صغيرة جداً، مع توفير باقي موقع التخلص متاحاً للعمليات المستقبلية. المكان الذى عنده يتم دمج التربة الملوثة يتم اختياره ليكون قريباً من التشغيل العادي لوحدة التصنيع.

معدة العملية للترجيج موضحة في الشكل (٢٩/١). قوة إحكام الأقطاب يتم توزيعها نحو الأقطاب ومعدة خاصة لاحتواء ومعالجة الغازات الخارجة معدة للعملية اللازمة لأداء تلك المهام يمكن وصفها بسهولة وذلك بتقسيمها إلي ستة مكونات:

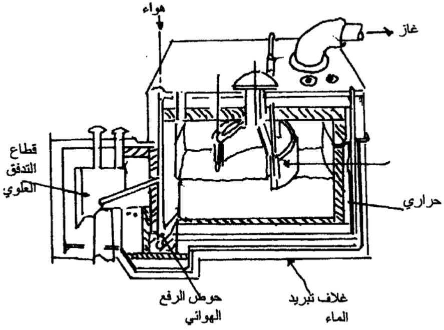
- الإمداد بالطاقة الكهربية.
- حاجز الغاز العادم.
- نظام لمعالجة الغاز العادم.
- نظام التبريد بالجليكول (Glycol).
- محطة التحكم في العملية.
- معدة معاونة الغاز العادم الخارج.

باستثناء غطاء الغاز العادم، فإن كل المكونات تكون مجهزة في ثلاث مقطورات يمكن جرها لإمكان التحرك إلي أى موقع في فوق سطح التربة المدمجة.

غطاء الغاز الخارج وخط الغاز الخارج، الذى يتم إقامتها في الموقع لجمع الغازات الخارجه، يتم فكهم جزيئًا ووضعهم علي المقطورة عند الانتقال.

٢. المصهر المبطن بالحراريات: (Refractory-Lined Melter)

يصمم المصهر المبطن بالحراريات لخفض حجم كلا من المخلفات القابلة للاحتراق وغير القابلة للإحتراق وإدخال المخلفات المتبقية في الشبكة البللورية للزجاج المستقرة. وهو مشتق من مصهرات النوع (Vermel) المستخدم في صناعة الألواح والأواني الزجاجية. يتم تغذية المخلفات إلي حوض من الزجاج المنصهر والذى يكون عموماً عند ١٢٠٠°م بواسطة تيار كهربي بين أقطاب (Inconel 690) عند النهايات المتضادة للتجويف. يظل الزجاج في فجوة الإنصهار المبطنة بواسطة حراريات مثل (Monofraxk3) . هذا الحراري يكون مغطياً للعديد من المواد المركبة (Composites) من الحراريات العازلة، الكل محاط في غلاف محكم من الصلب الموضح في شكل (٢٩/٢).



شكل(29/2) المصهر المبطن بالحراري

يتم استخدام جهد كهربي إلي الأقطاب، يسير تيار كهربي خلال الزجاج المنصهر الموصل، بما يوفر طاقة للمصهور لإستمرار العمل.

عند التغذية بالردغة غير القابلة للاحتراق والمخلفات الصلبة، فإنه يتم الخلط المسبق للمخلفات غير القابلة للاحتراق مع مكونات الزجاج، عند الضرورة، وقبل الدخول إلي سطح المصهور الزجاجي، الحرارة من حوض الزجاج تبخر الرطوبة وتوجد غطاء بارد الذى يحدث فيه تفاعلات تكون الزجاج. المخلفات غير المتطايرة تكون أصهور (Flux) مع مكونات الزجاج، مكونة مصهور الزجاج.

مع تراكم الزجاج المنصهر، فإنه يتم صرفه خلال التدفق العالي وذلك بالتدفق بالجاذبية إلي وعاء الإستقبال البرميلي. عملية صب الزجاج يتم إحكامها بالرفع بالهواء (Airlift) في الماسورة الصاعدة (Riser) للفائض (Over Flow). الرفع بالهواء يمكنه صرف الزجاج باستمرار أو بطريقة منقطعة أثناء العمل.

يتم تسخين الصاعد والفائض بواسطة عناصر كربيد السيليكون لاستمرار سيولة الزجاج عند صبه.

مصهر الزجاج الرأسي يمكن أن يعمل طبقاً للعديد من معدلات الإنتاج، في حالة الردغات غير القابلة للاحتراق يمكن تصميم المصهر (Smelter) لاحتواء معدل ٩٠ لتر/الساعة لكل متر مربع من مساحة سطح الزجاج المعرض في بوتقه الصهر. معدل التصميم لتزجيج المخلفات النووية بمعدل عالي تم عند ٣٠ إلي ١٠٠ لتر/الساعة ×

المتر المربع. المجال الأعلا يسهل الوصول إليه مع معظم المخلفات الخطره لأن المخلفات النووية ذات المستوي العالي تحتوي عموماً كثير من المكونات الحرارية عن المتوقع للمخلفات الخطره. لذلك، فإن معدل الإنتاج المتوقع يمكن تنفيذه باختيار المساحة، السطحية المناسبة للزجاج المنصهر خلال حدود وتخوم الحراري.

أحد الطرق لزيادة معدل الإنتاج خلال الاستخدام للحراريات الموجودة طبيعياً، حيث يتم استخدام التربة والصخور المحلية في الانشاء. تلك المواد يتم تشكيلها لاحتواء الزجاج المنصهر خلال مساحة الحفر بدون الحاجة إلي حرارية مكلفة ومنشأ للتحميل. يتم وضع غطاء حراري للتبطين فوق مساحة الحفر لحجز وتوجيه الغازات للنظافة وحمل القطب ومكونات نظام التغذية . مواد التغذية مثل المخلفات الصلبة المنزلية، التربة الملوثة. وهكذا، يتم تغذيتها مباشرة نحو سطح حوض الإنصهار خلال مساحة الحفر. هذا يوفر خفض في التكاليف الرأسمالية ويزيد من معدل العملية إلي ما يزيد عن ٥٠ طن / اليوم.

ثم كذلك تطوير نظام تزجيج قابل للانتقال مبني علي التسخين بتصميم (Joule-Heated) والتبطين الحراري.

مصهرات الميكروويف: (Microwave Melters)

مصهرات الميكروويف تستخدم حرارة الاحتكاك المولدة بواسطة طاقة الميكروويف لتسخين مواد المخلفات ومحتواها من المواد المكونة للزجاج في وعاء برميلي قياسي. يتم تغذية مادة المخلفات إلي الوعاء خلال مغذي لولبي أثناء استخدام طاقة الميكروويف. مع ملء الوعاء،فإن طاقة الميكروويف تعمل على دمج المادة إلي شبه المقاومة للترشيح، وذات بللورات مستقرة، كما في حالة طاقة-جول ، فإن طاقة الميكروويف يتم توجيهها متزامنة مع مادة المخلفات للانتقال الجيد للطاقة إلي مادة المخلفات.

عملية تزجيج الميكروويف تتكون من ثلاثة مكونات رئيسية. الامداد بالطاقة. نظم التغذية بالغاز وتصريف الغاز، ووعاء الصهر.

يتكون الامداد بالطاقة من مولد الميكروويف ودليل الموجة (Wave Guide).

محركات الميكروويف المنتجة بواسطة إمداد الطاقة يتم توجيهها إلي وعاء الصهر خلال دليل الموجه المعدني، دليل الموجة هذا يكون مصمماً خصيصاً لعكس الميكرويفز (Micro Waves) من حوائطها المعدنية عند قذف مادة المخلفات بالاشعاع كذلك فإن دليل الموجه يمنع الميكروويف من أن تنتشر إلي المجال الخارجي. كما ذكر

سابقاً فإن نظم التغذية والغاز الخارج هي نظم تقليدية لتغذية الحمأة، التربة، أو المادة المقطعة إلي وعاء الصهر. رغم أن النظم المتاحة تجارياً توجه عمليات الصهر في وعاء قياسي برميلي، فإن هنام أشكال اخري مثل فرن الناقل (Conveyor Oven) المتاح مع نظم صهر الميكروويف.

نظم الحرق التزجيج: (Combustion Vitrification Systems)

نظم الحرق التزجيج تختلف عن (Joule Heated) ، الميكروويف ، نظم قوس البلازما في أن الحرارة المطلوبة لصهر مادة المخلفات يتم توليدها من حرق الوقود الحفري أو من مادة المخلفات نفسها. متاح العديد من النماذج، بما فيها محرقة الفرن الدوار، لانتاج خبث منصهر لمادة المخلفات.

الفرن الدوار عبارة عن أسطوانة دوارة مبطنة بالحراريات والمركبة بميل عن الأفقي. المواد من المخلفات ومصدر الوقود (في حالة الحاجة) يتم إدخالهم عند الطرف المعاكس بطريقة التيار المعاكس. يتم تعريض مادة المخلفات إلي حالات الأكسدة (الحرارة والأكسجين) مع الدوران والتقدم إلي أسفل خلال الفرن. الفرن يعمل عند درجات حرارة كافية، تقريباً ١٢٠٠°م لتكوين خبث بعد حوالي ٢ إلي ٢,٥ ساعة من التعرض. كما في حالة نظام التزجيج يمكن عندئذ صب الخبث المنصهر في أوعية الاستقبال للتخلص أو التبريد في خزان ماء لتكوين مواد الركام لإعادة التدوير (Recycling). الفرن الحلزوني (Cyclone) عبارة عن نظام حرق تزجيج الذى يدور مادة المخلفات الدقيقة الجافة (أقل من $\frac{1}{8}$ بوصة) في حلزون أفقي مع الوقود الحفري وهواء الاحتراق. مادة المخلفات المنصهرة تصطدم علي حوائط الفرن خلال قوي الطرد المركزي. عندئذ يتم صرف الخبث المنصهر علي طول الحوائط إلي زور الحلزوني، حيث يتم صرفه إلي وعاء الاستقبال أو الحوض المملوء بالماء للتبريد و/أو لإنتاج حبيبات الركام.

الاستخدامات والحدود:

عمليات الزجاج المنصهر يكون استخدامها لمختلف أنواع المخلفات. العديد من مكونات المخلفات يتم تدميره في العملية، بينما المكونات المتبقية يتم تثبيتها في منتج زجاج متوافق، تدمير المخلفات ينطبق أساساً علي المواد العضوية الصلبة والسائلة والكيماويات الحاملة للنترات المصاحبة للمخلفات. المكونات المثبتة تتكون من المعادن الثقيلة، النويات المشعة رماد الحريق، ومكونات متطايرة وشبه متطايرة أخري مثل السيليكا، الألومينا، الأكاسيد القلوية.

المواد العضوية الصلبة والسائلة:

المواد العضوية يتم تدميرها بالتسخين والتحلل الحراري يلي ذلك الحرق وذلك عند الالتصاق مع هواء الاحتراق الذى يتم امداده إلي عملية الزجاج المنصهر.

تدمير النترات:

لقد ثبت أن عمليات التزجيج في الموقع أنها مدمر ممتاز للنترات المصاحبة للتربة والحمأة الملوثة، حيث ثبت أن كفاءة التدمير كانت أعلا من ٩٩,٦%. لقد ثبت أن تدمير النترات يكون عند درجة حرارة في المجال مابين ٦٥٠ إلي ٩٥٠°م.

تم عمل قياسات لتعيين تأثيرات المواد المسببة للاختزال مثل أول أكسيد الكربون والهيدروجين في غاز الاحتراق.

لقد ثبت أن تحلل (No) يتم بتفاعلات التحلل لمركبات الإختزال. في خليط NO-CO يكون معدل تحلل NO يتناسب مع تركيز CO طبقاً للآتي:

$$NO + CO \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + CO_2$$

في حالة خليط (NO-H_2) فإن معدل تحلل (NO) يزداد طبقاً لتركيز (H_2) والتفاعل كالآتي:

$$NO + H_2 \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + H_2O$$

معدلات التحلل في التفاعلات ما بين CO,NO و NO H_2, يتوقف علي تركيز CO أو H_2 عندما يكون تركيز NO أعلا من ٤٠٠ جزء في المليون ولكن لا يعتمد علي تركيز (NO) نفسه. ولكن بالنسبة لتركيزات NO أقل من ٢٥٠ جزء في المليون. فإن معدل التحلل ينخفض مع تركيز CO.

لذلك، فإن آلية تحلل NO قد تلعب دوراً هاماً في التزجيج في الموقع في التربة المنصهرة حيث درجة الحرارة عالية مع وجود مكونات الاختزال.

الفصـــل الثلاثون

الأكسدة المائية فوق الحرجة



Supercritical Water Oxidation



١. مقدمة:

الأكسدة المائية فوق الحرجة تعرف بأنها الأكسدة الرطبـــة فـــوق الحرجـــة أو الأكسدة الحرارية المائية (Hydro Thermal Oxidation)، وهي العملية التي تستخدم المـــاء فوق درجة حرارته الحرجة والضغط كوسط للأكسدة الحرارية للمركبـــات العـــضوية الموجودة في مخلفات السوائل الخطره والحمأة. الأكسدة السريعة للمركبات العـــضوية تحدث بسبب الخواص الفريدة للماء فوق الحرج ودرجات حرارة التفاعل مـــن ٤٠٠°م (٧٥٢° فهرنهيت) إلي ٦٠٠°م (١١١٢° فهرنهيت). لكثير من المركبات العضوية الخطره، عمليات الأكسدة المائية فوق الحرجة يمكنها إنتاج كفاءة تدمير من ٩٩,٩٩ إلي ٩٩,٩٩٩٩ % في زمن مكوث من دقيقتين إلي أقل من ذلك. تحت ظروف الأكسدة المائية فـــوق الحرجة المثالية فإن المركبات العضوية تتأكسد إلي ثاني أكسيد الكربون ، الماء، غاز النيتروجين، والأحماض غير العضوية.

يوجد نوعين من التصميمات لتلك الطريقة. الفرق الرئيسي في تلك التصميمات هو القدرة علي تداول المخلفات العدوانية والأملاح.

٢. خواص الماء فوق الحرج:

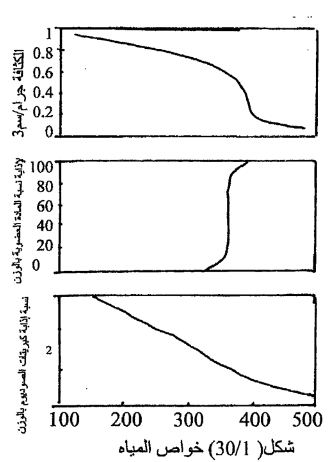
الماء فوق الحرج يعتبر وسط مثالي لأكسدة المخلفات العضوية. مع تسخين الماء وضغطه، فإن خواصه كمذيب تتغير بشدة قريباً من درجة حرارته الحرجة عند ٣٧٤°م (٧٠٤° فهرنهيت) وضغط حرج عند ٢٢,١ ميجا باسكال (22.1 MPa) أي (٣٢٠٨ رطل / البوصة المربعة).

كما هو موضح في الشكل (٣٠/١) ، عند ضغط ثابت، فإن كثافة الماء تـــنخفض بسرعة مع اقتراب درجة الحرارة الحرجة، جزيئات الماء يحدث لها تباعد، بما يقلـــل من قوي رباط الهيدروجين بين الجزيئات المتجاورة. الخفض في رباط الهيـــدروجين يقلل قطبية (Polarity) الماء عالي الحرج، بما يخلق مذيب ممتاز للمركبات العـــضوية.

كذلك فإن الكثافات ما بين المتوسط والمنخفضة للماء فوق الحرج يوفر إذابة لانهائية لمعظم الغازات، بما فيها الأكسجين. الإذابة الكاملة للمركبات العضوية والأكسجين، مع درجات حرارة التفاعل المتوسط. ينتج عنه أكسدة سريعة للمركبات العضوية إلي ثاني أكسيد الكربون والماء.

تلك الخواص تم استخدامها في مفاعلات الأكسدة المائية فوق الحرجة للحصول علي ما يزيد عن ٩٩,٩٩% تدمير للعديد من المركبات العضوية الخطره في زمن مكوث مقداره دقيقتين أو أقل.

القطبية المنخفضة للماء فوق الحرج تقلل كذلك إذابة الأملاح، فمثلاً، إذابة كبريتات الصوديوم تقل من ٣% بالوزن إلي ٠,٢% بالوزن عند ٢٥ ميجا بار (25 MPA) (٣٦٢٥ رطل / البوصة المربعة) ودرجة حرارة ١٥٠°م (٣٠٢° فهرنهيت)، ٥٠٠°م (٩٣٢° فهرنهيت) علي التوالي. هذه الظاهرة موضحة في الشكل (٣٠/١)، وتسمح بترسيب وإزالة الأملاح من المخلفات.



شكل(30/1) خواص المياه

٢. القابلية للتطبيق: Applicability

عملية الأكسدة المائية فوق الحرجة يمكن استخدامها لأكسدة المركبات الموجودة في المخلفات من كل الأنواع. تلك المخلفات تشمل مياه الصرف، السوائل العضوية المركزه (المذيبات، الزيوت) الحمأة المائية والعضوية. المركبات غير العضوية مثل الأمونيا والمعادن المذابة وغير المذابة يمكن كذلك معالجتها.

الأكسدة المائية فوق الحرجة تحول المركبات العضوية إلي ثاني أكسيد الكربون والماء والنيتروجين والأحماض غير العضوية. الرقم الهيدروجيني لنواتج التفاعل والمنصرف (Effluent) من الأكسدة المائية فوق الحرجة لمختلف المركبات موضح في الجدول (٣٠/١).

عند أكسدة المركبات العضوية (C-H-O-N) ، فإن ثاني أكسيد الكربون المذاب يكون أيونات البيكربونات ويقلل الرقم الهيدروجيني للمنصرف. أكسدة المركب العضوي الذي يحتوي الهالوجينات، الكبريت، أو بدائل الفوسفور تنتج ثاني أكسيد الكربون، الماء والأحماض هالوجينية (Hydrohalic)، كبريتيك، فوسفوريك. النيتروجين العضوي، مثل ذلك الموجود في الأمينات (Amines)، الكتلة الحيوية (Biomass) ، يتحول أولاً إلي أمونيا، عند اقتراب درجة حرارة المفاعل من ٥٣٨°م (١٠٠٠° فهرنهيت) فإن الأمونيا تتحول إلي غاز النيتروجين وكميات صغيرة من أكسيد النيتروز (N_2O). بالمثل عند درجات حرارة أعلا للأكسدة المائية فوق الحرجة فإن أول أكسيد الكربون، الهيدروجين، والغازات المنتجة الأخري يتم أكسدتها إلي ثاني أكسيد الكربون والماء. مصير المعادن الثقيلة ليس مؤكداً ويتوقف علي العوامل البيئية مثل الرقم الهيدروجيني (pH)، جهد الأكسدة، درجة الحرارة، والضغط. في كثير من الحالات تتحول كاتأيونات المعادن الثقيلة إلي أكاسيد غير مذابة.

المخلفات التي يتم تغذيتها إلي عملية الأكسدة المائية فوق الحرجة تكون محدودة بتركيز المركبات العضوية، إجمالي المواد الصلبة العالقة (TSS)، الآيونات العدوانية، إذا كان مكون المخلفات الخام يزيد عن تلك التركيزات القصوي المسموح بها، فإن المخلفات قد يلزم تخفيفها إلي مستوي مقبول بخلطها مع الماء أو مخلفات متوافقة. عند خلط تغذية المخلفات مع الأكسجين في مفاعل الاكسدة المائية فوق الحرجة، فإن الأكسدة للمركبات العضوية المنتجة للحرارة ترفع درجة حرارة السائل. درجات

حرارة السائل خلال المفاعل يجب إحكامها بتحديد تركيز المركبات العضوية إلي نسبة ١٥% بالوزن (كميثانول) أو استخدام طرق إحكام درجة حرارة المفاعل (فقــرة-٣) . تصميم درجات حرارة السائل لا تزيد عن ٦٥٠°م (١٢٠٠° فهرنهيت). أعلا من درجة الحرارة هذه، فإن اعتبارات إجهاد الخضوع للمادة يتطلب جدار سميك جداً للمفاعل.

طبقاً للمكونات الكيماوية، العسر، ومرونة المواد ولدانتها ولزوجتها وانــسيابها (Rheology)، والالتصاق (أى الالتصاق علي جدار المفاعــل) للمــواد الــصلبة فــي المخلفات، وأقصي تركيز للمواد الصلبة الكلية العالقة التي يتم تغــذيتها فــي مفاعــل الأكسدة المائية فوق الحرجة قد يتراوح ما بين ١٠-٢٠% بالوزن. أقــصي تركيــز للمواد الصلبة العالقة يتوقف كذلك علي عوامل التصميم مثل السرعة درجــة حــرارة المفاعل، مادة الإنشاء.

المواد العدوانية وهي العامل الثالث لمعيــار المخلفــات، يــشمل الأحمــاض، القلويات، والهاليد (Halide) ، الكبريتات، السلفيدات (Sulfide) ، الأملاح. هذه يمكــن أن تكون موجودة أولاً في التغذية أو تكونت أثناء أكسدة المركبات العضوية المهلجنــة أو البديلة (Substituted). بسبب التغير في خواص المخلفات، فإن أقصي عدوانية مسموح بها يجب أن يتم تعيينها لكل حالة علي حدة.

تكنولوجيا (ECO-Waste Technologies) المعدة بعملية مفاعل أنبوبي قادرة علــي معالجة المخلفات المحتوية علي العديد من نسب العدوانية بــالوزن، عمليــة مفاعــل (General Atomics Vessel) تستخدم بطانة مقاومة للعدوانية ونظــام إضــافي لمعادلــة الحامض ليمكن من المعالجة المسبقة للمخلفات المحتوية علي تركيــزات عاليــة مــن العدوانية، كلا هاتين العمليتين تم تطويرهما بهدف تحسين إمكانياتهم في تداول المواد العدوانية.

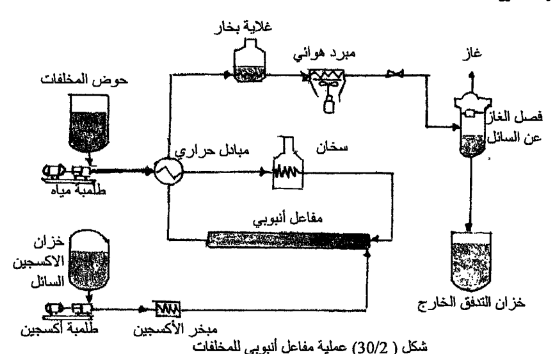
٤. عمليات الأكسدة المائية فوق الحرجة:

عمليات الأكسدة المائية فوق الحرجة تحتاج إلي ســتة عمليــات مفــردة (Unit Operations)، التغذية بالضغط، تسخين الشحنة، التفاعل، تبريد المنتج، إزالة الــضغط من المنتج، وفصل المنتج. عمليات الأكسدة المائية فوق الحرجة تختلف أساســاً فــي قدرتها علي تداول الأنواع العدوانية، الأملاح، المواد الصلبة العالقة. ســيتم وصــف عمليات المفاعل الأنبوبي والقدر.

نظام المفاعل الأنبوبي: Tubular Reactor Systems

مخطط لنظام المفاعل الأنبوبي ECO-Waste Technologies موضح في الشكل (٣٠/٢). في خزان التغذية يتم خلط المخلفات، وعند الضرورة تخفيفها لخفض المركب العضوي، المواد الصلبة العالقة، وتركيز المواد العدوانية غلي دون أقصي تركيزات مسموح بها. يتم ضغط التغذية بواسطة طلمبة الضغط المنخفض إلي حوالى ٠,٧ ميجابار (0.7 MPA) (١٠٠ رطل/البوصة المربعة) لإعادة التدوير إلي خزان التغذية وتوفير ضغط امتصاص موجب صافي إلي طلمبة التغذية عالية الضغط. طلمبة التغذية عالية الضغط تضغط الشحنة إلي ٢٧,٦ ميجابار (٤٠٠٠ رطل/البوصة المربعة) لضمان ان ضغط السائل يظل أعلا من الضغط الحرج بعد معاناة نظام الفقد في الضغط للنظام. الأكسجين السائل يتم تخزينه في خزان قريب. يتم ضغط الأكسجين السائل بواسطة طلمبة ضغط عالي ذات درجة الحرارة المنخفضة (Cryogenic). يتم عندئذ تبخير الأكسجين السائل في مبادل حراري قبل تدفقه إلي مدخل المفاعل.

الشحنة المضغوطة تتدفق خلال مبادل حراري متجدد يعمل بالتيار المعاكس، حيث يتم تسخينها من درجة الحرارة العادية إلي ٢٢٨-٣٧١°م (٥٥٠ إلي ٧٠٠° فهرنهيت) بواسطة الناتج من المفاعل الساخن. يلي ذلك تسخين الشحنة ثانياً إلي قريباً من النقطة الحرجة (٣٤٣-٤٠٠°م) أو (٦٥٠-٧٥٠° فهرنهيت) بواسطة سخان تهذيب (trim Heater) مع تدفق الشحنة السابق تسخينها خلال المفاعل الأنبوبي، يتم حقن غاز الأكسجين عالي الضغط عند نقط مختلفة علي طول المفاعل. عند درجات الحرارة هذه، فإنه ينتج للخلط سريع لكل من الأكسجين والمواد العضوية معدل أكسدة عالي. الحرارة المنتجة بتفاعلات الأكسدة يمكنها الزيادة السريعة درجات حرارة السائل حتى ٦٥٠°م (١٢٠٠° فهرنهيت).



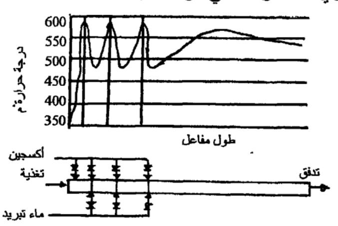
شكل (30/2) عملية مفاعل أنبوبي للمخلفات

التغيرات في النشاط التفاعلي للشحنة والمحتوي الحراري يتطلب استراتيجية مرنة سريعة الأداء للتحكم في درجة الحرارة، وتتضمن تلك الاستراتيجية في هذا النظام نافورات حقن للاكسجين والماء البارد. كما هو موضح في الشكل (٣٠/٣) تظل درجة حرارة المفاعل بطريقة متأرجحة ما بين ٤٨٢ و ٥٩٣°م (٩٠٠ و١١٠٠ °فهرنهيت). جزء من الأكسجين الكلي المطلوب لأكسدة المواد العضوية في شحنة المخلفات يتم حقنها في الجزء الأول من المفاعل. مع اقتراب السائل لنقطة حقن الأكسجين الثانية (عند بداية جزء المفاعل الثاني)، فإن درجة حرارته تقفز إلي ما يقرب من ٥٩٣°م (١١٠٠° فهرنهيت) قريباً من حاقن الأكسجين الثاني، توجد نافورة حقن التي تسمح بحقن الماء البارد. الماء البارد يقلل من درجة حرارة السائل إلي ٤٨٢ °م تقريباً (٩٠٠° فهرنهيت)، وبذا خفض معدل الأكسدة. الأكسدة التالية التي ينشطها حاقن الأكسجين الثاني، تعمل علي عودة درجة حرارة السائل إلي ٥٩٣°م (١١٠٠° فهرنهيت) عند نهاية جزء المفاعل الثاني، الحقن التالي للأكسجين والتبريد يتم استخدامه حتي الوصول إلي ٥-١٠% زيادة في الأكسجين عن المتطلبات التكافئية يتم حقنه في السائل. درجة حرارة السائل تحت التيار للنقطة النهائية لحقن الأكسجين تظل دون أقصي درجة حرارة تصميم ولذا تكون مرتفعة بما يكفي لأكسدة المواد العضوية المتبقية في السائل. عدد أجزاء الأكسجين/التبريد (Oxygen / Quench) يتناسب مع التفاعلية والمحتوي الحراري للشحنة. الشحنة التي تحتوي أقل من ٥% بالوزن مواد عضوية تحتاج فقط إلي حاقن واحد للتبريد.

المنصرف (Effluent) يتم تبريده بواسطة مبادل الحرارة المجدد،غلاية البخار، ومبرد الهواء المنصرف الساخن من المفاعل يمر أولاً خلال المبادل الحراري المجدد حيث يتم تبريده إلي ٣١٦ إلي ٤٠٠°م (٦٠٠ إلي ٧٥٠° فهرنهيت). يتم تبريد المنصرف بعد ذلك إلي ٢١٦°م (٤٢٠° فهرنهيت)في غلاية البخار، حيث الحرارة المنقولة يمكن أن تستخدم لتوليد ١,٨ ميجابار (٢٥٠ رطل/البوصة المربعة) بخار. مبرد الهواء أخيراً يقلل درجة حرارة المنصرف إلي أقل من ٥٤°م (١٣٠° فهرنهيت).

في المبادل الحراري المجدد (بالاسترجاع) ، يتم نقل كمية ضخمة من الحرارة من المنصرف الساخن إلي الشحنة الباردة من تغذية المخلفات درجة الحرارة العالية للمنصرف وزيادة كتلة التدفق للمنصرف(من حقن الماء البارد) يمكن أن يكون كافياً لتسخين تغذية (شحنة) المخلفات الباردة إلي درجة الحرارة المطلوبة للدخول إلي المفاعل. عموماً، إذا كانت شحنة التغذية للمخلفات ما لا يقل عن ٧% بالوزن من المواد العضوية (مثل الميثانول) ، فإن سخان الإصلاح يصبح غير مطلوب، التركيزات العالية من المواد العضوية سوف تسمح بمبادل حراري مجدد أصغر وتوليد كميات أكبر من البخار في الغلاية.

المنصرف البارد ، يتم خفض ضغطه إلي ٠,٥ ميجابار (٦٠ رطل/البوصة المربعة) بتجهيزه خفض الضغط وإزالة الغازات (Degassed) في جهاز فصل السائل/الغاز. الغاز الخارج والذى يتكون أساساً من ثاني أكسيد الكربون ، بخار الماء، الأكسجين المتبقي، يتم صرفه مباشرة في الجو. المنصرف السائل يتم تخزينه في حوض المنصرف للتحليل والصرف. فصل المواد الصلبة وترشيح المنصرف قد يكون مطلوباً عندما يحتوي المنصرف علي مواد صلبة خاملة.



شكل(30/3) درجة حرارة المفاعل ونظام التحكم في درجة الحرارة للمفاعل الأنبوي

جدول (٣٠/١) نواتج المعالجة لمختلف المكونات بطريقة الأكسدة المائية فوق الحرجة

المركب	نواتج تفاعل المنصرف	الرقم الهيدروجيني للمنصرف
١	٢	٣
مواد عضوية		
Methylethyl Ketone, C_3H_8O	H_2O, Co_2	حامضي إلي حدما
Trichloroethane $C_2H_3Cl_3$	H_2O, CO_2, HCl	حامضي
Thiodiglyco $C_4H_{10}O_2S$	H_2O, CO_2, H_2SO_4	حامضي
Amine R_3N	H_2O, CO_2, H_2	حامضي إلي حدما
Cell Mass $C_5H_7NO_2$	H_2O, CO_2, N_2	حامضي إلي حدما
مواد غير عضوية		
أمونيا NH_3	N_2, H_2O	متعادل
هيدروجين H_2	H_2O	متعادل
أول أكسيد الكربون CO	CO_2	حامض قليلاً
معادن مذابة وغير مذابة	طبقاً لكل حالة	مختلف

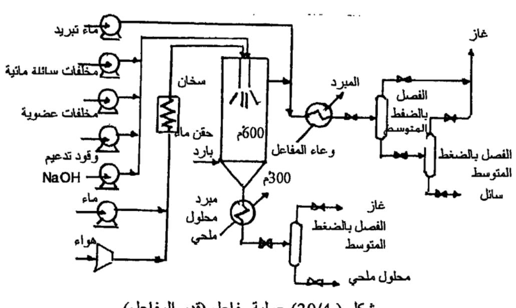
نظام قدر المفاعل: Vessel Reactor System

مخطط لنظام هذا المفاعل موضح في الشكل (٣٠/٤). الماء، المخلفات المائية، المخلفات العضوية ، الوقود الإضافي (في حالة الضرورة)، أيدروكسيد الصوديوم، ماء التبريد يتم ضخهم من الضغط الجوي إلي ضغط ٢٢,٧ ميجا با(٣٣٠٠ رطل/البوصة المربعة). يستخدم الهواء المضغوط كمصدر للمؤكسد. كلا من الهواء المضغوط والماء، اللذان يشكلان معظم الكتلة لتدفقات شحنة التغذية يتم خلطهم وتسخينهم المسبق قبل الدخول في قدر المفاعل. يتم حقن المخلفات وأيدروكسيد الصوديوم في قدر المفاعل بدون التسخين المسبق.

وعاء المفاعل الأسطواني ينشأ من سبيكة مناسبة عالية القوة ويبطن بواسطة سبيكة التيتانيوم لتوفير القوة الميكانيكية المناسبة ومقاومة التآكل.

تدفقات المخلفات في الاتجاه إلي أسفل خلال قمة الفاعل خلال نافورة مدخل التغذية. نافورة مدخل التغذية (Nozzle) تبرز متحدة المركز (Concentrically) نحو منطقة المفاعل فائقة الحرج لتسمح بخلط شحنة التغذية بالمخلفات وكذلك التبادل الحراري ما بين المنصرف وشحنة التغذية. التغذية تدخل المنطقة فائقة الحرج وتختلط فوراً مع السائل المعاد تدويره الموجود مسبقاً في المفاعل، المركبات العضوية تتأكسد

بسرعة ، حرارة الاكسدة تعمل علي استمرار المنطقة فائق الحرج للمفاعل عند ٦٠٠ ْم (١١١٢ ْفهرنهيت). الأحماض المنتجة خلال الأكسدة يتم تعادلها بحقن محلول أيدروكسيد الصوديوم، إذا كان المحتوي الحراري لخليط المخلفات لا يمكنه تحمل درجة الحرارة ٦٠٠ ْم في المنطقة فائقة الحرج ، فإنه يمكن حقن وقود إضافي مع المخلفات. الخليط المتفاعل يغير اتجاه التدفق قريباً من الفاصل بين المناطق عالية الحرج ودون الحرج ، ومع الاقتراب من قمة المفاعل، يتم إما إعادة تدويره مع خليط المخلفات القادمة، أو الخروج من المفاعل خلال الفضاء الحلقي، المواد الكثيفة مثل الأملاح غير المذابة، والمواد الصلبة الخاملة، تصطدم علي سطح السائل للمنطقة دون الحرج وتزال كمركز مالح كثيف (Dense Brine) خلال قاع المفاعل. المنطقة دون الحرجة تظل عند ٣٠٠ ْم (٥٧٢ ْ فهرنهيت) بحقن الماء البارد. يتم تبريد المركز المالح وإزالة ضغطه، ثم إزالة الغازات في فاصل الضغط المتوسط (Medium Pressure Separator).



شكل (30/4) عملية مفاعل (قدر المفاعل)

المنصرف من المفاعل يتم خلطه مع الماء البارد قبل تبريده إلي ٢٣٠ إلي ٣٤٠ ْم (٤٤٦ إلي ٦٤٤ ْ فهرنهيت) في مبرد. يتم حقن الماء البارد لإزالة أى أملاح محتجزه التي يمكن أن تحدث انسداد للمبرد، يتم التبريد الثاني للمنصرف قبل خفض الضغط والفصل في أجهزة الفصل ذات الضغط المتوسط والمنخفض. تدفقات الغازات الخارجه

يتم جمعها وصرفها في الجو، والسائل المنصرف يتم تخزينه أو إعادة استخدامه كماء تبريد.

في نظام بديل لهذا الجهاز يتم ابعاد المنطقة دون الحرجة وإزالة نظام المحلـــول الملحي المركز وكل المنصرف الخارج يتم صرفه من قاع القدر.

جدول (٢/٣٠) كفاءة التدمير لمعالجة المخلفات الصناعية الخطره

المخلفات	كفاءة إزالة التدمير (كل الكربون العضوي) ٪	
	مفاعل أنبوبي	مفاعل القدر
حمأة الطلاء بأساس عضوي	٩٩,٩٥٥	٩٩,٩٥٥
سوائل البويات المائية	٩٩,٢٠٢	٩٩,٩٩٢
حمأة مواد اللصق	٩٩,٩٥٢	٩٩,٩٩٤
الشحوم والمزلقات	٩٩,٨٩٢	٩٩,٩٨٢
خليط مذيبات	٩٩,٦١٤	٩٩,٩٩٥
مخلفات الزيت غير المكلور	٩٩,٩٩٨	٩٩,٩٩٣
مخلفات الزيت المكلور	٩٩,٩٦٩	٩٩,٩٩٤
خليط المخلفات	٩٩,٩٩٥	٩٩,٩٩٦

الفصل الحادي والثلاثون

نظم البلازما

Plasma Systems



١. مقدمة:

استخدمت نظم تكنولوجيا البلازما تجهيزه قوس البلازما (Plasma-Arc) لإنتاج درجات حرارة عالية الارتفاع(التي تقترب من ١٠٠٠٠°م) لتدمير المخلفات عالية السمية. الانبعاثات الغازية (غالباً CO, H_2)، غازات حامضية في جهاز الغسيل، ومكونات الرماد في جهاز الغسيل تلك هي المواد المتبقية، . مميزات النظام هو أنه يمكنه تدمير المواد المنيعة، المعدة يمكن أن تكون محمولة والعملية لها دورة تشغيل وتوقف قصيرة جداً.

واحد يكون قوس البلازما لتدمير المخلفات السائلة والآخر لتدمير المخلفات الصلبة.

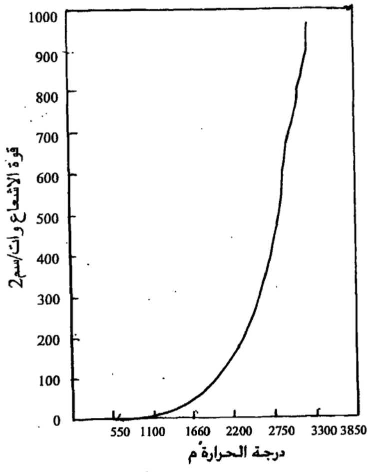
رغم أن البلازما تم استخدامها بنجاح في الصناعات المعدنية إلا أن استخدام قوس البلازما لتدمير المخلفات الخطره مازال في مرحلة التجارب الريادية. التجارب الأولية أظهرت أن قوس البلازما هو البديل الواحد لتدمير المخلفات مثل الحمأة الملوثة بالدايوكسين (Dioxine)، ويمكن استخدامها لتدمير معظم المخلفات العضوية الخطره وكذلك الحمأة اللازم التخلص منها.

٢. وصف التقنية:

الطريقة العادية لتوليد البلازما هي التفريغ الكهربي خلال غاز Electrical Discharge Through Gas) . الغاز المستخدم يكون غير هام نسبياً نحو خلق التفريغ، ولكن سوف يؤثر علي المنتجات المتكونة. عند المرور خلال الغاز تتحول الطاقة الكهربية إلي طاقة حرارية ويتم امتصاصها بواسطة جزيئات الغاز. والتي يتم تنشيطها إلي الحالة المؤينة الذرية، حيث تفقد الإليكترونات في العملية. يمكن الحصول علي درجات حرارة القوس حتي ١٠,٠٠٠°م علي طول خط المحور لدوران الدوامة (Along Centerline of Recirculation Vortex). ينبعث الاشعاع عند استرخاء (Relax) الذرات من حالات النشاط العالي إلي مستويات الطاقة المنخفض عند استخدام البلازما للتخلص من المخلفات، فإنه يجب تفهمها علي أنها تجهيز لتحويل الطاقة أو لنقل

الطاقة، مع تحلل المكونات المنشطة للبلازما،فإن طاقتهم تنتقل إلـــي مـــادة المخلفـــات المعرضة للبلازما. عندئذ يتم ترزيز المخلفات، تأينها تحللهـــا بـــالحرارة (Atomized, Ionized, Pyrolyzed) وأخيراً تدميرها حيث تتفاعل مع أنواع البلازما المتحللة. نظريـــاً تدمير المخلفات سوف ينتج جزيئات بسيطة أو ذرات مثل الهيـــدروجين، أول أكـــسيد الكربون ، الكربون، وحامض الهيدروكلوريك. الغازات المنتجة من نظام البلازما يتم غسيلها (Scrubbed) لإزالة حامض الهيدروكلوريك ثم اشعالها (Flared).

أحد العوامل الحاكمة في تدمير المخلفات بقوس البلازما هـــو انتقـــال حـــرارة الاشعاع. الآتي مثال لتوضيح كيف أن جسيم الكربون يمكن أن تزداد درجة حرارتـــه من درجة حرارة الجو العادي إلي ٢٢٠٠°م في مجال الانتقال لحرارة الإشعاع.



شكل(31/1) انبعاث الاشعاع من الجسم الأسود مقابل درجة الحرارة

معادلة إنتقال حرارة الإشعاع يمكن التعبير عنها بالآتي:

$$P = QGT^4$$

حيث :

P= قوة الاشعاع للجسم الأسود علي وحدة المساحة (W/Cm^2)

Q = ثابت (Ste Fan-Boltzman) $5.68\times10^{-12}W/(Cm.^2K^4)$.

G= انبعاثية المادة $(1>G>0)$.

T = درجة الحرارة المطلقة للمادة (K).

هذه الدالة موقعة في الشكل (٣١/١) ، والذى يبين أن الإشعاع كطريقة انتقال حراري لا يكون ذو دلالة أو معني حتي الوصول إلي درجة حرارة مقدارها ١٦٥٠°م.

طيف مشع الجسم الأسود يتغير، من الطبيعي، مع درجات الحرارة. الشكل (٣١/٢) يبين التوزيع الطيفي النسبي للجسم الأسود.

قريباً من الأشعة تحت الحمراء، كثيراً من المواد تكون ذات كفاءات امتصاص عالية، فمثلاً، الفحم، له معامل امتصاص مقداره ١٠°سم^-١ (10^5Cm^{-1}) والذى يعني (مع التقريب الأول) أن معظم الطاقة الساقطة يتم امتصاصها في الطبقة السطحية بمقدار سمك (١٠^-٥ سم) $(10^{-5}Cm)$.

معدل ارتفاع درجة الحرارة علي سطح جسيم الفحم يمكن تقديره بالمعادلة:

$$\frac{T}{t}=\frac{P}{MC},M=\frac{d}{a}$$

حيث:

T= الارتفاع في درجة الحرارة.

t= وحدة الزمن .

P= قوة الاشعاع Radiative Power

C = الحرارة النوعية.

M= الكتلة.

d= الكثافة.

a= معامل الامتصاص.

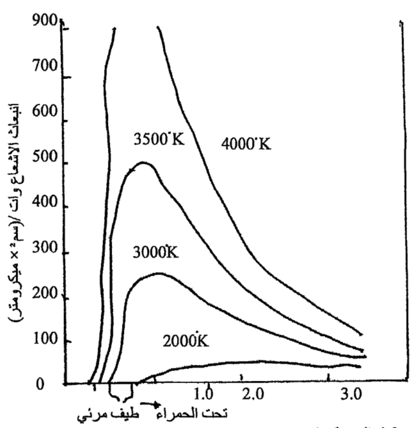
عند ٢٢٠٠°م تكون قوة الإشعاع للجسم الأسود في حدود $(200W/Cm^2)$. الحرارة النوعية للفحم $[0.9J(g.^oF)]$ وكثافته ١,٤ جرام /سم٢، لذلك فإن معدل ارتفاع درجة الحرارة علي سطح الفحم يكون

$$\frac{T}{t}=\frac{200\times10^{5}}{1.4\times0.9}$$
$$=1.58\times10^{7}\ {}^{o}F/S$$

حيث IW=IJ/S

لذلك يكون الوقت اللازم لارتفاع درجة الحرارة إلي ٢٢٠٠ْم (٤٠٠٠ْ فهرنهيت) علي سطح الفحم الماص هو :

$$t=\frac{4000}{1.58\times10^{7}}=2.5\times10^{-4}S$$



شكل(31/2) الانبعاث الطيفي من الجسم الأسود عند درجات الحرارة المختلفة

٣. قوس البلازما لتدمير المخلفات السائلة:

مخطط لنظام قوس البلازما لتدمير المخلفات السائلة موضح في الـشكل (٣١/٣) المكونات الرئيسية تشمل نظام التغذية بالمخلفات السائلة، بطارية البلازما، المفاعل، وحدة الغسيل الكاوية، معدة التحليل علي الخط، ومحرقة. النظام المبين كان بمعدل ٤

كيلوجرام/الدقيقة أو ٥٥ جالون/الساعة تقريباً من تغذية المخلفات وكـان مبيتـاً فـي مقطورة بقطر ٤٥ قدم معدل إنتاج الغاز قبل وبعد الحرق كان حوالي من ٥ إلي ٦ متر مكعب في الدقيقة ٣٠ إلي ٤٠ متر مكعب في الدقيقة علي التـوالي. لأغـراض أخـذ العينات ، تم انشاء غرفة حرق الملوثات ومدخنة ١٠ متر لتسهيل الاختبار.

تزجيج قوس البلازما: Plasma Arc Vitrification

يمكن وصف تزجيج قوس البلازما كالآتي:

يحدث تزجيج قوس البلازما في فرن البلازمـا المركـزي بعمليـة المعالجـة الحرارية حيث الحرارة من قوس البلازما المنقولة تخلق قوسًا منصهرًا عنـد إزالـة السمية (9Detoxified من مادة التغذية . الملوثات العضوية يتم تبخيرها وتتفاعـل عنـد درجات حرارة من ٢٠٠٠ إلي ٢٥٠٠°فهرنهيت لتكون منتجات غير ضارة (Innocuous Prooducts). المواد الصلبة المنصهرة يتم تزجيجها في حوض الانصهار عند درجـة حرارة ما بين ٢٨٠٠ إلي ٣٠٠٠° فهرنهيت. المعادن يتم احتجازها في هذا المجال عند التبريد، فإن هذا المجال يكون غير قابل لإزالة الأملاح منه بالغـسيل (NonLeachable) في شكل متبقي زجاجي الذي يتطابق مع المعايير المقررة التربة الملوثة تدخل الفـرن المعزول خلال المغذي شكل (٣١/٤). بئر المفاعل يدور خلال معالجة المخلفات. قـوة الطرد المركزي الناتجة عن هذا الدوران تمنع المادة من السقوط خارج القاع وتساعد في الانتقال الحراري والطاقة الكهربية خلال المجال المنصهر بالتساوي. من آن إلـي آخر ، يتم تصريف جزء من الخبث المنصهر الذى يسقط إلي غرفة الخبث ليتجمد.

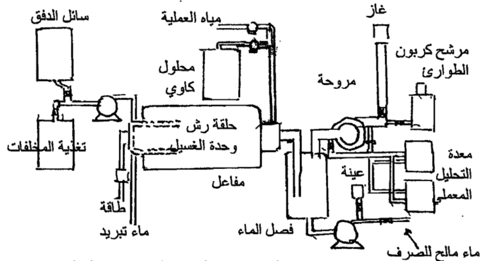
الغاز الخارج يسير نحو غرفة الحرق الثانية، حيث يظل عنـد ٢٠٠٠-٢٥٠٠ ء فهرنهيت لمدة تزيد عن ٢ ثانية. هذا يسمح بإتمام التدمير لأي مواد عضوية في الغاز، بعد المرور خلال غرفة الحرق الثانية، فإن الغازات تمر خلال عدة تجهيزات لإزالـة الجسيمات والغازات الحامضية. في حالة إختلال العملية فإن خزان الاضطراب (Surge Tank) يسمح بالحجز لإعادة المعالجة.

المتبقي من نظام النظافة يمكن أحياناً تغذيته ثانياً إلي الفرن. الأملاح الناتجة من معادلة الكلوريدات يجب التخلص منها، في بعض الحالات يمكن استعادة المعادن مـن الحمأة المغسولة.

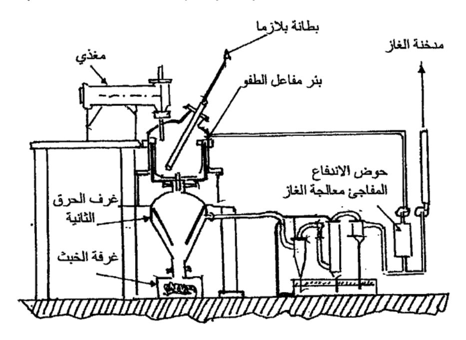
المركبات العضوية السائلة والصلبة والمعادن يمكن معالجتها بهذه التقنية. وهـو يكون من المناسب لمخلفات المصانع الكيماوية والمنتجات الثانوية، المخلفات المخلوطة بمواد مشعة، التربة الملوثة، يكون مناسبًا كذلك للمخلفات الطبية ورماد المحرقة.

٤. طاقة البلازما لمعالجة المخلفات الطبية:

لقد قامت إحدى المنشآت البحثية باختبار واستخدام طاقة البلازما لمعالجة تختلف المخلفات بما فيها المخلفات الطبية المعدية. معالجة طاقة البلازما للمخلفات نتج عنه إثنين من المنتجات المتبقية والتي هي صديقة للبيئة، الخبث الزجاجي غير القابل لإزالة الأملاح منه (Non Leachable) وغاز الذى يمكن استخدامه كوقود أو حرقه بنظافة.



شكل (31/3) نظام عملية بلازما التحلل الحراري



شكل (31/4) فرق بلازما الطرد المركزي

نظراً لأن مشاعل (Torches) قوس البلازما التجارية متاحة في أحجام تتراوح من طاقة ٩٠ كيلو إلي ٥ كيلوات، فإنه من الممكن تغير الحجم والطاقة لنظام معالجة المخلفات. فمثلاً، النظام الذى يستخدم نظام ٥٠٠ كيلوات يمكن بسهولة معالجة نصف طن في الساعة، وهذا يكفي لمعالجة كل المخلفات الناتجة من مصحة ذات ٤٠٠ سرير في وردية من ٨ ساعات. مركز المخلفات الطبية الإقليمي المصمم لمعالجة المخلفات المعدية (الكيس – الاحمر) من عدة مستشفيات يكون مبنياً علي اثنين(1-Megawatt) من مشاعل البلازما ويمكن من معالجة حتي ٣٠طن في اليوم، يكون من الممكن وضع نظام مشعل صغير جداً (٩٠ كيلوات) علي ناقلة واستخدامها لمعالجة المخلفات في مواقع مختلفة، هذا النظام الصغير يمكن تزاوجه مع حاملة مجهزة بمولد كهربي للاستخدام في الأماكن البعيدة.

نظام طاقة البلازما لمعالجة المخلفات يتكون من خمس مكونات رئيسية.

١. نظام تداول مادة المخلفات.

٢. نظام تغذية المخلفات.

٣. نظام تسخين البلازما، وغرفةالمعالجة (الفرن).

٤. نظام تجميع الخبث.

٥. نظام معالجة انبعاثات الغاز.

ولقد كان أول استخدام لمعالجة المخلفات الطبية بالبلازما في عام ١٩٩٢ في كاليفورنيا.

٥. المميزات والعيوب:

المميزات:

* نظراً لأن انتقال الحرارة الإشعاعية يتقدم كقوة رابعة لدرجة الحرارة، فإن نظام البلازما له قوة إشعاعيه مركزه ولذلك يكون قادراً علي نقل حرارته أسرع كثيراً عن اللهب العادي.
* الكلوريدات العضوية معلوم أنها تفقد الهيدروجين (Dehydrogenate) عند إثارتها بالأشعة فوق البنفسجية، والتي هي متوفرة من البلازما الحرارية.
* نظراً لأن قوس البلازما لتدمير المخلفات هو عملية تحلل بالحرارة، فإنه لا يحتاج إلي الأكسجين. مقارنة بالمحارق التقليدية والتي عادة تتطلب حوالي ١٥٠ % هواء زائد لضمان الاحتراق الحقيقي، قوس البلازما سوف يوفر الطاقة

اللازمة لتسخين الهواء إلي درجة حرارة الإحتراق وكذلك سوف ينتج غـازات أقل التي يتم معالجتها تحت التيار.

* العملية لها دورة تشغيل وتوقف قصيرة.
* نظراً لأن نظام قوس البلازما يكون مدمجاً فإن له استخدام في نظـام المعالجـة المتحركة، حيث يتم إيواء النظام في ناقلة والتحرك من مكان إلي آخر.

العيوب:

- نظراً لأن درجة الحرارة عالية الارتفاع (حوالي ١٠٠٠٠°م عند محـور القوس) ، فإن قوة تحمل القوس والمواد الحرارية يمكن أن تكون مشكلة كبيرة.
- لأن القوس شديد الحساسية لعوامل كثيرة مثل الهبـوط المفـاجئ فـي الفولت، فإن تشغيل النظام يحتاج إلي محترفين لهم تدريب عالي.

إعتبارات التصميم:

عموماً نظام قوس البلازما يتضمن المكونات الرئيسية التالية:

- تغذية المخلفات.
- قوس البلازما.
- منطقة إعادة الجمع (Recombination).
- المغسلة.
- المشعل (Flare).
- التحكم.

المكون الأساسي هو الأقطاب (Electrodes) لإنتاج القوس الضروري، نظراً لأن نظم قوس البلازما مازالت في مرحلة التطوير، فإن المعلومات التفصيلية عن التصميم تكون في معظمها سرية وليست متاحة للنشر.

الفصـــل الثاني والثلاثون

عمليات التحلل بالحرارة

Pyrolysis Processes



عمليات التحلل بالحرارة:

١. عمليات التحلل الحراري:

هي واحدة من بين العمليات الحرارية العديدة للاستخدامات الصناعية التي تشمل التكسير للبترول، الصناعات الاليكترونية، وتحويل الكتلة الحيوية والمخلفات إلي طاقة ووقود، وقد استخدمت منذ زمن بعيد لانتاج الفحم النباتي مـــن الخـــشب، أســـتخدمت التحويلات بالتحلل الحراري للمواد الصلبة والمواد السائلة في العمليـــات ذات كفـــاءة الطاقة العالية وذات تأثير بيني ضعيف مقارنة بالطرق الحرارية الأخري للتحول.

تحديداً يمكن تعريف التحلل بالحرارة أنه تحلل المواد العضوية في عدم وجـــود الأكسجين أو أي غازات تفاعل أخري. عملياً، يشير التحلل الحراري إلي أى عمليـــة تحلل حراري التي فيها يوجد أكسجين أقل من الكميات التكافئية. وهذه تشمل التحلـــل الحراري بالأكسدة (Oxidative Pyrolysis)، الاحتراق في حالة نقص الأكسجين (Oxygen- Starved Compusion)، والتحلل الحراري بالهيدروجين (Hydropyrolysis) حيـــث يوجـــد الهيدروجين ويساهم في تفاعلات التحلل الحراري. كما هو معارض للفـــظ الحـــراري (Thermal Desorption) أى عدم الامتصاص الحراري، حيث يحدث التبخر فقـــط، فـــإن التحلل الحراري يتضمن تفاعل كيماوي وكذلك تجفيف، تبخر. التحلل بالحرارة لبعض المواد غير العضوية يشار إليه بالتحميص (Calcination).

٢. كيمياء التحلل بالحرارة:

التحلل الحراري للمواد العضوية تحت دراسته جيداً، التفاعلات الكيميائية التـــي تحدث تشمل التفكك الأولي للمادة وتفاعلات تالية للمنتجات المتكونة، منتجة ينتج مـــن خليط الغازات (H_2,CO).. إلخ سوائل قابلة للتكثيف (زيوت أو قار) ومتبقي صلب (مواد عضوية وقار). تلك التفاعلات يمكن أن تتضمن مسار الشق الحر أو تماثل أو بالتحفيز أو غيـــر متجـــانس (Free Radical Pathways or Homolytic or Catalyzed, (Inclule) Heterogenous Routes) السوائل والغازات المنتجة من عملية التحلل بالحرارة تـــستخدم كوقود ، علي الجانب الآخر المواد الصلبة المنتجة في التحلل بالحرارة يمكن أن تكون

منتجات عالية القيمة مثل مواد الادمصاص، الأقطاب، حوامل العامل الوسيط ومـواد أخرى.

الأنواع ذات الأساس الكربوني يحدث لها تفـاعلات متتاليـة خـلال التحلـل بالحرارة. تفاعلات التحلل الأولي تكون ماصة للحرارة (Endothermic) ولذلك تتطلـب طاقة لحدوثها، التفاعلات الأولية تتضمن التكسير (Cracking) ، حيث فيه الأنـواع ذات القابلية للتطاير تتشقق إلي أنواع أكثر تطايراً.

$$C_X + H_Y \rightarrow C_C H_d + C_m H_n$$

تفاعلات أولية أخري تتضمن التكثيـف، الحلقيـة (Cyclization)، إزالـة الميـاه (Dehydration)، بما يؤدي إلي أنواع أقل تطايرًا وبالتالي تكوين التفحم.

$$C_x + H_Y \rightarrow C_p H_q + H_2 + \text{قار}$$

المنتجات المتطايرة المتكونة في تلك العمليات يمكن أن يحدث لها تفاعلات ثنائية إلي منتجات أخف، غازات، قار.

تفاعلات الهيدروكربونات مع مكونات أخري تلعب دوراً هاماً في عمليات التحلل بالحرارة. في حالة وجود الأكسجين، يمكن أن يحدث احتراق جزئي لتكـوين CO_2,CO (تحلل بالحرارة مؤكسدة).

$$C_x H_y + (X - \frac{n}{2} + \frac{y}{4}) O_2 \rightarrow$$
$$nCO + (X-n) CO_2 + \frac{y}{2} H_2 O$$

يستخدم الاحتراق المحكم في بعض العمليات لتوفير الطاقة لتفـاعلات التحلـل بالحرارة، كذلك بخار الماء يمكن كذلك أن يتفاعل مع الهيدروكربون الاصلاح بالبخار (Steam Reforming)، عادة يكون العامل الوسيط المعادن في مفاعل التحلل بالحرارة.

$$C_X H_y + x H_2 O \rightarrow XCO + (X + r/2) H_2$$

الغازات المتكونة في التفاعلات السابقة يمكنها التفاعل مع تبديل تفاعل المـاء- الغاز.

$$CO + H_2 O \rightarrow CO + H_2$$

أخيراً، القار المتكون في عملية التحلـل بـالحرارة يمكـن تغـويزه (Gasified) بالبخار، أو الأكسجين.

$$C + H_2 O \rightarrow CO + H_2$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

التفاعلات السابقة وأخري ترجع إلي المجال الكبير للمنتجات من عملية التحلل بالحرارة. الهيدروكربونات المحتوية مختلف الذرات (O,S,N..etc) يحدث لهـا بعض أنواع التفاعلات كما سبق شرحه ولكنها تكون منتجات مثل (NO_x,H_2S) الذى يجب إزالتها من نواتج العملية.

كثيراً من المخلفات الخطره تحتوي علي الهيدروكربونات المهلجنة والتي يحدث لها عملية تكسير وتكثف كما في حالة الأنواع غير المهلجنة (Halogenated) ولكن يتم إنتاج HCL أثناء التحلل والذى يجب إزالته من خلال غسيل الغاز العادم. تحلل الهيدروكربونات المكلورة نال اهتماماً كبيراً نظرًا لما يرتبط به من تكوين المركبات المكلورة عالية السمية في العمليات الحرارية مثل مركبات (Polychlorinated Dibenzo Dioxins and Dibenzo Furans).

٣. عمليات التحلل بالحرارة للمخلفات الخطره:

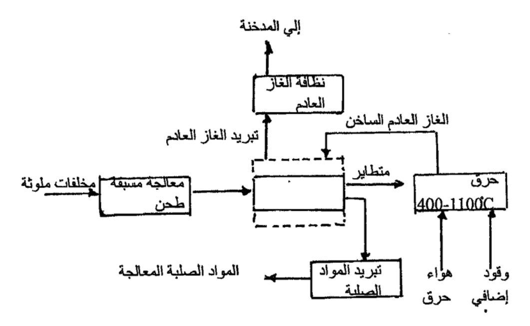
Hazardous Waste Pyrolysis Processes:

عمليات التحلل بالحرارة قادرة علي تدمير معظم أنواع المخلفات الخطره، من السوائل (مثل المخلفات من المذيبات) إلي الخليط غير المتجانس من المخلفات الصلبة (الحمأة ، التربة الملوثة ... إلخ) بتصميمات مختلفة طبقاً لنوع الملوث المطلوب معالجته.

أ. الفكرة العامة للعملية: Process Concepts

يوجد خطوتين في تصميمات كل عملية للتحلل بالحرارة، الأولي هي التحلل بالحرارة والتي تشمل التطاير والتحلل الجزئي للمادة الخطره وفصل المادة المتطايرة /المتحللة من المادة الصلبة المتبقية (في حالة وجودها). الخطوة الثانية هي الحرق للمواد المتطايرة المنتجة إلي CO_2, H_2O تلك الخطوة قد تحتاج إلي وقود إضافي للحصول علي درجة الحرارة الضرورية للتدمير وعادة تتطلب نظافة الغاز العادم. مخطط لعملية التحلل بالحرارة للمخلفات الخطره. المواد الصلبة الملوثة موضح في الشكل (٣٢/١).

عند التصميم والتشغيل الجيد فإن عمليات الحرارية / الحرق (Pyrolysis/Incineration) المشتركة لها فوائد كثيرة مقارنة بالحرق المباشر للتخلص من المخلفات، وخاصة عندما تحتوي المخلفات علي مكونات زائدة غير عضوية.



شكل (32/1) طريقة التحويل بالتحلل الحراري للملوثات الخطره للمواد الصلبة

مميزات عمليات التحلل بالحرارة:

١. التحلل بالحرارة يحدث عند ٤٠٠-٨٠٠°م أقل من ١١٠٠-١٣٠٠°م اللازمة في الحرق المباشر. مادة المخلفات غير العضوية تكون لذلك معرضة فقط إلي درجة حرارة معتدلة مقارنة بالحرق، بما لا يسبب انسداد، خفض للانبعاثات وخفض البري لمعدة تداول المواد الصلبة.

٢. تفاعلات التحلل بالحرارة تكون ماصة للحرارة بما يمكن من التحكم في درجة حرارة التحلل بالحرارة بتنظيم إضافة الحرارة.

٣. تكون الرماد المتطاير يكون أقل مقارنة بالحرق المباشر لأن الاضطراب في غرفة التحلل بالحرارة يكون أقل، وبذا يقل الحجز للجسيمات الصلبة.

٤. تطاير المعادن-الثقيلة و الانبعاثات يقل كثيراً لأن تدفق المخلفات يكون معرضاً فقط إلي درجات حرارة معتدلة.

٥. إجمالي CO_2 المنتج يكون أقل عن حالة الحرق المباشر، علي أساس أن القار المتكون في عملية التحلل بالحرارة يكون مناسباً للتخلص بدلاً من الحاجة إلي حرقه.

٦. الحرق للمواد المتطايرة من التحلل بالحرارة يكون عالي الكفاءة ، بما ينتج عنه التدمير الكامل للموادالعضوية إلي الماء و CO_2. حالات الحرق للمواد المتطايرة يمكنها كذلك تصميمه لخفض تكوين ملوثات معينة مثل (NOx).

٧. يمكن إضافة المادة الكاوية خلال التحلل الحراري للمخلفات المهلجنة (Halogenated Wastes) وذلك لحجز الهالوجينات مثل هاليدات الصوديوم (Sodium Halides) وبذا تقل أحمال الغسيل للغاز العادم.

الكفاءة الحرارية للتحلل الحراري/الحرق معاً تزيد نظرياً عن تلك للحرق المباشر. الطاقة المنطلقة في الاشتعال هي عادة كافية لدفع تفاعلات التحلل بالحرارة، وذلك في حالة عدم إضافة وقود إضافي لتوفير طاقة العملية. الوفر في الطاقة يتحقق مقارنة بالحرق في أن المخلفات الداخله لا يتم تسخينها إلي درجة حرارة عالية، وهواء الحرق اللازم تسخينه ومعالجته يكون أقل.

أشكال المفاعل: **Reactor Configuration**

توجد أنواع مختلفة من المفاعلات المستخدمة للتحلل بالحرارة. الثلاثة أنواع المستخدمة عادة هي مفاعل طبقة التميؤ (Fluidized Bed Reactor) ، القائم العمودي أو مفاعل الطبقة المتحركة (Vertical Shaft Or Moving Bed Reactor)، الفرن الدوار (Rotary Kiln). تفاصيل تلك المفاعلات موجودة في أبواب أخري من هذا الكتاب. تلك المفاعلات الثلاثة تتداول المواد الصلبة من المخلفات مثل المخلفات الصلبة المنزلية، التربة الملوثة، المخلفات الكيماوية الصلبة.

يوجد كذلك مفاعلات من نوع قدر التفاعل ذو المرحلة الواحدة (Batch Autoclave) المتاح تجارياً والذى يمكنه تداول المخلفات البرميلية. مفاعلات التحلل بالحرارة يتم تسخينها إما بطريقة غير مباشرة (خلال التوصيل الحراري من وعاء خارجي) أو مباشرة (حيث مواقد الوقود داخل الوعاء)، بالإضافة إلي الطرق التقليدية لتوصيل الحرارة إلي التحلل بالحرارة، توجد طرق تسخين جديدة والتي تشمل الميكروويف، الفوق بنفسجية، أشعة أكس، وحمام المعدن المنصهر. كثيراً من تلك التقنيات الجديدة أظهر نجاحًا علي المستوي المعملي، ولكن القليل هو الذى نجح خلال عملية التطوير الريادية (Pilot Stage).

موجز للعمليات: **(Summary of Processes)**

عمليات التحلل بالحرارة لتدمير المخلفات الخطره هي في مراحل مختلفة من التطوير، ما بين المستوي المعملي إلي الوحدات التجارية بالحجم الكامل. العديد من تلك العمليات موضح في الجدول التالي، التفاصيل لثلاث من تلك سيتم مناقشتها.

جدول (٣٢/١) عمليات التحلل بالحرارة للمخلفات الخطرة

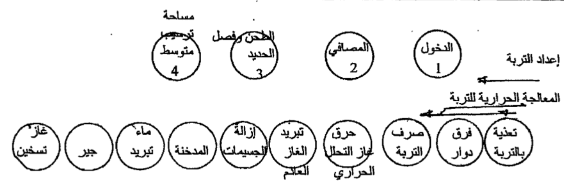
العملية/ التنظيم	نوع المفاعل	درجة الحرارة	المخلفات المعالجة	الحالة
المائي (Deutsche)	فرن دوار	٤٥٠-٥٥٠°م	تربة ملوثة	٧ طن/الساعة
Pyro Butch	فرن مرحلة واحدة	٥٤٠-٨٧٠°م	مخلفات في برميل	تجاري
PCS Flash Pyrolysis	فرن دوار	٣٥٠-٥٠٠°م	مخلفات خطره	تجريبي
VPS-2000	مفاعل بلازما	١٢٠٠-١٧٠٠°م	مخلفات في برميل	تجريبي
Purox/Russell	قدر مرحلي للمخلفات المعدنية	٨٠٠-١٦٥٠°م	مخلفات خطره	تجريبي

١. عملية الفرن الدوار الألمانية (Deutsche Babock Rotary Kiln Process):

مخطط للعملية موضح في الشكل (٣٢/٢). حيث يستخدم هذا الفرن لمعالجة التربة الملوثة. تتم المعالجة المسبقة للتربة الملوثة وذلك بإزالة الكتل الضخمة ثم طحن الباقي إلي جسيمات بقطر ٥٠ مليمتر. تم تغذية ذلك إلي الفرن الدوار خلال ناقل حلزوني. الفرن بطول ٢١ متر وقطر ٢,٢ متر تم تسخينه بطريقة غير مباشرة بواسطة محارق الغاز الطبيعي الموجودة حول محور الفرن بطريقة المركز المتحد، درجة حرارة التحلل بالحرارة للفرن استمرت عند ٧٥٠°م، المواد المتطايرة المنتجة في عملية التحلل بالحرارة كانت تحرق في غرفة الاحتراق الثانية التي يتم تغذيتها كذلك بالغاز الطبيعي، كانت درجة الحرارة المستخدمة للاحتراق هي ١٣٠٠°م مع زمن مكوث ٣ ثوان لضمان درجة عالية من التدمير. الغاز العادم من الاحتراق كان يتم تبريده وتمريره خلال مرشح الأكياس (Baghouse). تم إضافة لبن الجير (Lime) إلي فرن التحلل بالحرارة وفوق التيار لمرشح الأكياس للتحكم في انبعاثات هاليد الهيدروجين وثاني أكسيد الكبريت. إختبارات نتائج تدمير مواد الهيدروكربون العضوية عديدة النواة (Polynuclear Aromatic Hydrocarbons) موضحة في الجدول الآتي حيث كانت كفاءة التدمير تزيد عن ٩٩%.

جدول (٣٢/٢) كفاءة التدمير لجهاز الفرن الدوار الألماني:

الملوث	المدخلات ملجرام/كجرام	الناتج ملجرام/كجرام
Naphthalene	١٠١	١,٧
2-Methyl-Naphthalene	٤٠,٢	٠,٥
1- Methyl –Naphthalene	٩٣,٢	٠,٣
Acenaphthylene	٦٨,٢	٠,١
Flourene	٢٣٨	٠,١
Phenantrene	٦٨٦	٠,٦
Fluoranthene	٦٨٨,٦	١,٣
Pyrene	٣٩٨,٢	٠,٦
Benzoca , Anthracene	١٥٥,٠٠	٠,٢
Chrysene	٢١٤,٠٠	٠,٥
Benzocaj Pyrene	٨٦,٦	٠,٢

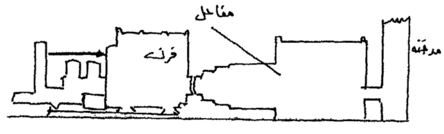


شكل(32/2) مخطط لوحدة إزالة الملوثات من التربة بالطريقة الحرارية

٢. طريقة (Pyrobatch) : المرحلة الواحدة:

الشكل (٣٢/٣) مخطط مبسط للعملية. فرن الدفعة الواحدة قادر علي معالجة كل براميل المخلفات العضوية (حتي ١٢ لكل دفعة) التي يتم تحميلها أولاً ومباشـرة فـي غرفة التحلل بالحرارة. يتم بعد ذلك إغلاق الغرفة وتسخين المخلفـات إمـا بواسـطة التسخين غير المباشر أو خلال الاستخدام المباشر للغازات العادمة الساخنة مباشرة في غرفة التحلل بالحرارة، المنتجات المتطايرة تخرج من غرفة التحلل الحراري وتتقـدم نحو ما بعد الموقد، حيث يتم حرقها ، والعادم بعد الحرق يمكن معالجته لازالة الغازات الحامضية والجسيمات. العملية كلها متوافقة مع مراحل الاحتراق بعد الموقد لخفـض NOx، بما يجعل العملية جذابة للتخلص من المخلفات عالية النيتـروجين. المخلفـات

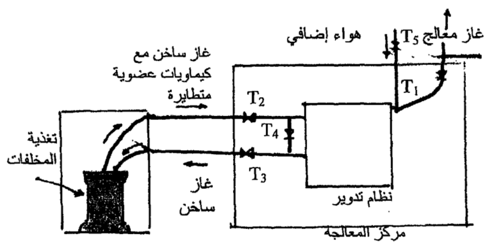
الصلب المتبقية في البراميل يتم إما حرقها بغمر التحلل بالحرارة بـالهواء أو إزالتهـا والتخلص منها. عموماً يمكن معالجة من ٢ إلي٤ دفعات في اليوم. كفاءة التدمير تزيـد عن ٩٩,٩٩% للمخلفات الخطره من الهيدروكربون أو الهيدروكربون المهلجن.



شكل (32/3) عملية بيروباتش لتدمير المخلفات الخطره

٣. نظام التحلل بالحرارة الفائق: Ultra-Pyrolysis Systems-2000

هذا النظام يمثل التقنية المناسبة للتخلص من المخلفات الـسائلة مـن براميـل التخزين. هذا النظام عبارة عن حلقة مقفلة وهو نظام التحلل بالحرارة بالدفعة الواحدة المتحرك الذى يستخدم مفاعل البلازما (Micro- Arcing) للحصول علي درجـة حـرارة تدمير مرتفعة حتي ١٧٠٠°م. كما هو موضح في الشكل (٣٢/٣) مواد المخلفات مـن البرميل يتم تبخيرها وتدويرها باستمرار خلال مفاعل البلازما حتـي تمـام التحلـل الحراري. المعادن من المخلفات والغازات الحامضية المنتجـة فـي عمليـة التحلـل بالحرارة يتم احتجازها في طبقات الامتصاص خلال الدورة الحلقيـة لنظـام التحلـل بالحرارة، مع الاكتمال، يتم حرق الغازات المتبينة في درجة حرارة الأكسدة المنخفضة خارج الدورة الحلقية. كفاءة التدمير للمواد الأروماتية والأليفاتية المكلورة تزيـد عـن ٩٩,٩٩%. وجود الماء له تأثير قليل علي كفاءة التدمير.



شكل(32/4) نظام التحلل الحراري بالدفعة الواحدة (علي دفعات)

الفصـــل الثالث والثلاثون

المخلفات الخطره كوقود في العمليات الصناعية



١. المقدمة:

تم بحث واستخدام العمليات الصناعية ذات درجات الحرارة العالية فـي تـدمير وتحلل المخلفات الخطره. العمليات التي تم بحثها أولاً كانت الغلايات الصناعة وأفران الأسمنت (Kilns)، التي تم اختيارها أولاً لكونها واسـعة الانتـشار (Ubiquity) وثانيـاً لاهتمام كثيرًا من عمال الغلاية والفرن بينوا استعادة القيمـة الحراريـة للمخلفـات. عمليات أخري، حيث التركيز في هذا الفصل عن مستخدمي المخلفات الخطرة كوقود. وتلك تشمل الأفران الصناعية، الأفران الميتاليرجية، أفران الزجاج كان الجدول الآتي بالإضافة إلي معايير الاحتراق.

جدول (٣٣/١) العمليات الصناعية المرشحة لحرق المخلفات الخطرة

العملية	درجات حرارة العملية		زمن المكوث للغاز بالثانية
	° م	° فهرنهيت	
فرن الجير	١٠٩٣	٢٠٠٠	٨
فرن التكتل Aggergate	١٠٩٣	٢٠٠٠	٢
مجفف الأسفلت	٤٢٧	٨٠٠	٢
فرن الحديد والصلب اللافح	١٨٧٠	٣٤٠٠	١
فرن الطوب النفقي	١٢٠٠	٢٢٠٠	٤
فرن الزجاج	١٢٦٠	٢٧٠٠	٤
فرن النحاس العاكس Reverberatory	١٤٢٦	٢٦٠٠	٢
فرن الرصاص اللافح	١٢٠٠	٢٢٠٠	٦

قابلية التطبيق للعمليات الصناعية:

ليست كل المخلفات الخطره القابلة للإحتراق مناسبة للاسـتخدام كوقـود فـي العمليات الصناعية. أكثر وقود عادم مناسب هو الوقود السائل ذو مقدار طاقة عـالى،

محتوي منخفض من الماء، وتركيز منخفض للمعادن. التربة الملوثة والمخلفات غير المأمونة ليست مرشحه، في العديد من المصانع، أدني محتوي حراري للمواد المقبولة قدر عند (١٠٠٠٠ وحدة حرارية /الرطل) (10000 Btu/Ib) أو (٢,٣٢٦ × ١٠^٦ جول/كيلو جرام) لضمان أنه سيتم فقط استخدام نوعية مواد الوقود. كخط إرشادي عام، فإن الماء القابل للفصل يجب أن يكون محدوداً بنسبة ١% بالحجم، ومحتوي المواد الصلبة يجب أن يكون منخفضاً بما يمنع حدوث الانسداد للمواقد ويسمح بضخ الوقود. عموماً وقود المخلفات الخطره يجب أن يحتوي أقل من ٢٠% مواد صلبة ، والتي يجب أن تكون دقيقة بما يمكن من المرور خلال فتحة المنخل ($\frac{1}{8}$بوصة). تلك الحدود التي قد تتغير من مصنع إلي آخر ومن عملية إلي أخري تم تحديدها أساساً بسبب قيود التداول. أقصي لزوجة حوالي (1400 SSU) لضمان أو الوقود يكون قليلاً للضخ عند درجات الحرارة العادية.

المعادن الثقيلة (مثل ، الرصاص، الزرنيخ، الكروم، النيكل والكادميوم) يمكن أن تؤثر علي نوعية المنتج أو أن تصبح مركزه في غبار المخلفات، والذى يمكن أن يغير طبيعة انبعاثات الهواء. كذلك فإن وجود معادن ثقيلة معينة في غبار المخلفات قد يسبب كذلك تقييم الغبار كمادة خطره. في حالة حدوث ذلك، فإن المصنع يجب أن يقوم بمعالجة والتخلص من الغبار كمخلفات خطره.

عموماً، أنواع المخلفات الآتية تعتبر غير مرغوبة للحرق في العمليات الصناعية بسبب العوامل القانونية:

* مركبات السيانيدات العضوية — Organic Cyanides
* بلمرات الفينول المكلورة — PCB'S
* المبيدات الحشرية — Insecticides
* مبيد الفطريات — Pesticides
* المواد المشعة — Radioactive Materials

كذلك، عند اعتبار مادة مخلفات فإن توافقية محتويات هذه المادة مع المخلفات الأخرى المقدر استخدامها يجب تأكيده، هذه التوافقية يجب استخلاصها بواسطة

الاختبارات المعملية. كذلك فإن المخلفات يجب أن تتوافق مع أوعية الحفظ والتخزين أي أنه يجب أن لا تعجل التآكل أو التلف.

خزانات الحفظ يجب طلاءها أو تبطينها بواسطة مواد غير مسامية. كذلك يجب أن تتوافق المخلفات مع المعدات الأخري مثل الطلمبات، المحابس ووصلات المواسير.

الوصف التقني: Technology Description

أفران الجير: Lime Kilns

الجير هو مصطلح عام الذى يشمل الأشكال المختلفة الكيماوية والطبيعية للجير الحي (Quicklime)، الجير المطفي (Hydrated Lime)، وهما النوعين الذى يتم إنتاجهم. عملية تصنيع الجير تشبه لتلك للاسمنت في أن المادة الخام (عادة الحجر الجيري أو الدولوميت) يتم تكسيره وطحنه إلي الحجم المطلوب، ثم تحميصه (Calcined) في الفرن عند ١٢٠٠ °م. رغم أنه يمكن استخدام العديد من أنواع الأفران فإن المستخدم عادة هو الفرن الدوار (Rotary Kiln). أكبر فرن للجير يكون بطول ١٦٤ متر وقطر ٥,٦ متر ويمكنه إنتاج ما يزيد عن ١٢٠٠ طن (١٠٩٠ طن متري)من الجير الحي في اليوم.

يلزم لكل طن طاقة مقدارها (٦,٧ مليون وحدة حرارية – Btu) ما مقداره (٧ ×١٠^٩ جول) لكل طن من الجير المطفي. تكلفة متطلبات الطاقة العالية هذه قد أدي إلي زيادة كفاءة الطاقة في الصناعة واستخدام وقود ذو تكلفة منخفضة وخاصة الفحم، وقود المخلفات الخطره أمكن استخدامه كوقود معاون وذلك بتغذية وقود المخلفات الخطره في الفرن خلال موقد منفصل قريباً من موقد الوقود الأولي.

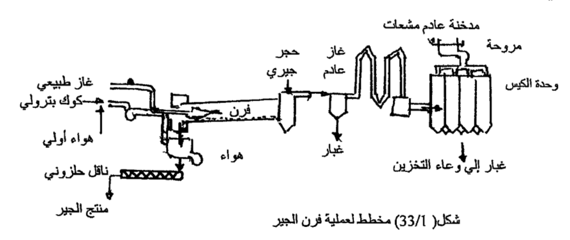
الشكل (٣٣/١) يبين مخطط لعملية فرن الجير. التحميص يفرز تقريباً نصف وزن الحجر الجيري في شكل ثاني اكسيد الكربون (CO_2) ويترك الجير اللين، المسامي، عالي التفاعلية المعروف بالجير الحي (CaO). التسخين ما بعد هذه المرحلة يمكن أن ينتج كتل من مادة خاملة شبه مزججة (Semivitrified) وهذا ما يعرف بالحرق الزائد الجير (Dead-Burned) ، الذى يستخدم عادة في صناعة المواد المقاومة للحرارة، يتم تفريغ الجير الحي عند الطرف السفلي للفرن في نظام التبريد، حيث يتم التبريد بالهواء، ثم التخزين في سيلونات (Silos). جزء من الجير الحي يتم تميؤه (Hydrated) قبل التخزين. الجير المطفي (Hydrated) يتم إنتاجه بتفاعل الجير الحي مع مياه كافيه لتكوين مسحوق جاف أبيض.

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

كفاءة الاتلاف و الإزالة المقاسة خلال إختبار حرق فرن الجير كان.

مكونات المخلفات الخطره	كفاءة التدمير ٪
Hethylene Chloride	٩٩,٩٩٤٧ ٪–٩٩,٩٩٩٥ ٪
Methy Ethyl Ketone	٩٩,٩٩٩٢–٩٩,٩٩٩٧
1.1.1-Trichloroethane	٩٩,٩٩٥٥–٩٩,٩٩٨٢
Tetra Chloroethylene	٩٩,٩٩٧–٩٩,٩٩٩٩
Toluene	٩٩,٩٩٥ – ١٩٩,٩٩٨

تلك الكفاءة العالية للإزالة تم الحصول عليها خلال الاختبارات ولكن كان هناك تقلب في CO وضعف خلط الوقود أثناء الحرق.



شكل(33/1) مخطط لعملية فرن الجير

التغيرات في CO كانت بسبب عدم قدرة الفرن علي الموالفة الدقيقة (Finetune) لخفض تقلبات التشغيل عند الإشعال المشترك (Cofiring) للوقود العادم. كان الوقود العادم يتم حرقه فقط ٨ ساعات في اليوم، بينما ما لايقل عن ٢٤ ساعة من العمل كانت مطلوبة لعمل الضبط المناسب، التغيرات الكبيرة في CO كانت ليست بسبب حرق وقود المخلفات فقط ولكن بسبب الامداد الرطب للوقود الأولي (كوك البترول)، والذى نتج عنه كتل الكوك التي يتم تغذيتها في الفرن، ولذلك، لزيادة حالات الوقود، وإلي التغيرات في معدل تغذية الوقود، تغذية وقود العادم ونظام الموقد (ماسورة الوقود الموضوعة علي قمة الموقد الرئيسي) لا تسمح بالخلط المناسب للوقود. عند المعدلات المنخفضة للتغذية بمخلفات الوقود ، هذا كان السبب في هبوب اللهب (Puffing of The Flame).

أفران الركام: (Aggregate Kilns)

الركام خفيف الوزن يشمل العديد من المواد التي توفر مكونات المنتج الخرساني. بعضها يوجد طبيعياً (مثل، حجر الخفاف البركاني (Pumice)، الرماد البركاني(Volcanic Cinders)، بعضها منتج ثانوي (مثل الخبث والرماد)، بينما الأخر يمكن تصنيعه بتسخين الطفلة القابلة للتمدد، والطفل أو الطين الصفحي (Shale) ، أو صخر الأردواز الرمادي (Slate) في فرن دوار إلي درجات حرارة حوالي ١٢٠٠°م (٢٠٠٠° فهرنهيت). في معظم الحالات يكون مصنع الركام خفيف الوزن مكوناً من مساحة لإعداد المادة الخام، الفرن، المبرد، ومساحة تخزين المنتج.

معايير العمل للفرن مثل درجة حرارة اللهب، الهواء الزائد، حجم حبيبات التغذية، تدفق المادة وسرعة الدوارن تتغير من مصنع إلي آخر وتتحدد بالخواص العامة للمادة الخام، بما فيها المحتوي من الرطوبة. تقريباً من ٨٠-١٠٠ % هواء زائد يتم دفعة في الفرن للمساعدة في تمدد المادة الخام. تصميم النظام المناسب للموقد ربما يكون هو أهم العوامل في فرن الركام الدوار. المحافظة علي العلاقة الصحيحة بين زمن المكوث للشحنة ودرجة الحرارة علي طول محور الفرن يكون أساسياً للحصول علي نوعية المنتج المطلوبة. نظام وقود المخلفات الخطره لفرن الركام الخفيف يجب أن يكون مشابها لفرن الأسمنت والجير (أى موقد ترزيز وقود المخلفات الخطره علي طول موقد الوقود الأولي).

نتائج الاختبارات للمكونات العضوية الرئيسية من فرنين للرخام بحرق وقود المخلفات الخطره موضح في الجدول التالي:

جدول(٣٣/٣) نتائج اختبار المكونات العضوية الرئيسية من اثنين من أفران الركام بحرق وقود المخلفات الخطره.

الموقع	مكون المخلفات العضوية	نسبة التدمير والإزالة٪
(أ)	Methyl-Chloride	9.998-99.99
	1.2-Dichloro Ethane	99.99-99.91
	1.1.1- Trichloro Ethane	99.9999-99.9998
	Carbon Tetra Chloride	9.999-99.8
	Trichlore Ethylene	99.996-99.993
	Benzene	99.993-99.75
	Tetra Chloroethylene	99.97-99.92
	Chloro Benzene	99.999-99.996

(ب)	Methyl Ethyl Ketone Freon 11.3 Methyl Ethyl Ketone Toluene	99.9998-99.996 99.9998-99.99991 99.999-99.992 99.999-99.998

محطات الأسفلت: (Asphalt Plants)

حرق مخلفات الزيت والمخلفات الخطره في محطة مجفف الأسفلت (Asphalt – Plant Dryer) مفيد اقتصادياً لصناع الأسفلت نظراً لأنه مصدر وقود رخيص. المداخن تكون عموماً قصيرة وعادة يتم إقامة الوحدات في أماكن قريبة من السكان والتي تجعلها ذات تأثير بيئي خاصة عند زيت المخلفات أو المخلفات الخطره. يوجد نوعان أساسيان من التصميم:

١. محطات الخلط علي دفعات: Batch-Mix Plants

خطوات التسخين والمصافي، الإنتاج تكون منفصلة. أحد الشحنات يتم خلطها في وقت ما، المجفف الدوار يبدأ ويتوقف كثيراً من الأوقات خلال اليوم.

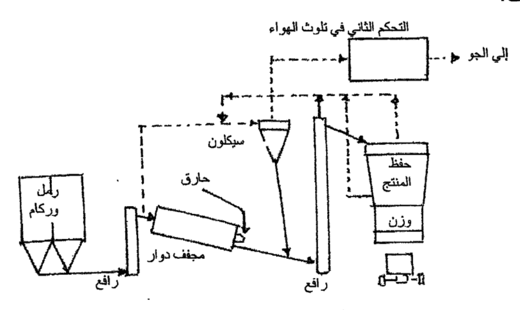
٢. محطات الخلط البرميلية: (Drum- Mix Plants)

يتم أولاً الفرز الحجمي للركام ، ثم جمع خطوات التسخين والخلط. المحطة عادة تعمل باستمرار لمدة أطول مقارنة بالخلط علي دفعات، معظم محطات الأسفلت الجديدة هي من أنواع الخلط البرميلي.

الشكل (٣٣/٢) مخطط لمحطة الخلط علي دفعات. المجففات الدوارة تصمم للتسخين السريع للصخر ودفع معظم الرطوبة السطحية والمسامية التي يمكن أن تتداخل مع الرباط الجيد مع الأسمنت الأسفلتي (Asphaltic Cement) الوقود الذ يتم حرقه (غاز ، زيت، مخلفات الزيت) في الموقد يتحول إلي حرارة وغازات عادمة. خارج اللهب الحقيقي، تلتصق الغازات مع الحجر البارد حيث تنخفض درجة حرارتها سريعاً إلي حوالي ١٧٧ °م (٣٥٠ ° فهرنهيت) أو أقل. الشكل العام المطلوب للهب أن يكون قصيراً ومتسعاً ولكن بدون تصادم مع أجناب المجفف.

إحتراق وقود المخلفات الخطرة في محطات تجفيف الأسفلت يمكن اعتباره عمل عادي ولذا يبدو أنه ليس له تأثير ضار علي قدرات المحطة ، ومواد الانشاء، أو المعايير الأخرى للمحطة. اختبار الانبعاثات علي محطات الأسفلت أظهرت أن كلا نوعي المحطات وهما النوع المرحلي ونوع الخلط البرميلي قادرين علي تطبيق معايير

حرق المخلفات الخطره، لانبعاثات الجسيمات (أقل من ٨٠ ملجرام/م٣) عند ٧% أوكسجين، الانبعاثات كلوريد الهيدروجين (اقل من ٤ رطل/الساعة) . نتائج الاختبارات أظهرت كذلك أن محطة خلط الأسفلت البرميلية يمكنها أن تحقق تدمير بنسبة ٩٩,٩٩% لمكونات المخلفات العضوية الخطره ولكن غير مؤكدة حول هذه النسبة لمحطات الدفعات.



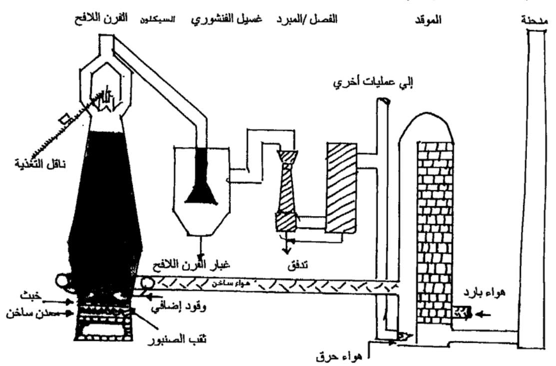
شكل(33/2) وحدة خلط الأسفلت لخرسانة علي دفعات

الأفران اللافحة العالية: Blast Furnaces

نموذج للفرن اللافح موضح في الشكل (٣٣/٣). يتم شحن خام الحديد، الخردة (Pellet)، مادة التلبيد (Sinter)، الحجر الجيري، الكوك، في الفرن اللافح من أعلا . الهواء الساخن (٧٨٠-١٢٢٠°م) يتم إدخاله عند قاع الفرن خلال الممرات (Tuyeres). الكوك يحترق عند مستوي ممرات دخول الهواء، والغازات الساخنة ترتفع خلال الكتلة الهابطة وتنقل الحرارة المحسوسة إلي مواد الخام الهابطة. يتم الحصول علي درجة حرارة حوالي ١٩٣٠°م عند مستوي ممرات دخول الهواء والغازات العليا التي تترك الفرن عند حوالي ١٥٠°م. الغازات الخارجة تمر خلال سيكلون لحجز الغبار ثم إلي نظام غسيل. جزء من هذا الغاز النظيف يتم حرقه في المواقد (Stores) المستخدمة في التسخين المسبق لهواء الاحتراق للفرن العالي. الحديد المنصهر يتراكم في المحجرة أو الفرن أي الجزء السفلي من الفرن(Hearth)، والخبث العلوي يكون طبقة علي سطح الحديد المنصهر. يتم سحب الحديد والخبث من آن إلي آخر من السطح. في معظم

الأفران اللافحة يتم حقن بعض من أنواع الوقود خلال ممرات نقل الهـواء لخفض استهلاك الكوك وزيادة الإنتاجية، الزيوت المستخدمة لهذا الغرض تـشمل الزيـت ، القار، القطران أو الزفت (Pitch)، الغاز الطبيعي، غاز فرن الكوك، الفحم المطحون، أو مجموع من هؤلاء. يمكن استخدام وقود المخلفات الخطره وحقنه عند هذا المكان.

تم اختبار فرن لافح بطاقة ٤٠٠٠ طن في اليوم عند حرق الزيت العادم كوقـود إضافي. حرق وقود المخلفات الخطره لم يؤثر علي عمق الفـرن وبالنـسبة لمعظـم المكونات العضوية في وقود المخلفات الخطره (التولوين O-Xylene) وجد أن العمليـة حققت نسبة كفاءة تدمير وإزالة تزيد عن ٩٩,٩٩.



شكل(33/3) عملية التدفق في الفرن اللافح

فرن الطوب النفقي: (Brick Tunnel Kilns)

الأفران النفقية هي المستخدمة غالباً في معظم مصانع إنتاج الطـوب والفخـار (Tile). يتم تحميل المنتج علي عربة مستوية التي تدخل أحد نهايـات الفـرن النفقـي المبطن بالحراريات. مع تقدم العربة عبر طول الفرن، فإنها تمر خلال مناطق حيـث الزيادة في درجات الحرارة. في معظم الحالات، يكون للفرن مجموعتين من المواقـد، مواقد إشعال الوقود الرئيسية (العلوية) تكون موضوعة علي طول المقطـع الأوسـط للفرن وتوفر معظم الحرارة اللازمة للحرق. المحارق الثانويـة (أو الـسفلية) تكـون

موضوعة علي طول الفرن ما بين منطقة التسخين المسبق ومناطق الحرق (Firing)، الهواء يمر خلال الفرن في عكس اتجاه حركة المنتجات (الطوب) يستمر العمل، ومتوسط إنتاج الفرن النفقي هو ١٠٠٠٠٠ طوبة في اليوم. الابعاد الداخلية للفرن النموذجي هي ٩٨ متر (٣٢١ قدم) بالنسبة للطول والعرض ٣,٤ متر (١١,٢ قدم) والارتفاع ١,٥ متر (٤,٩ قدم). تاريخياً الأفران. يتم إشعالها بالغاز الطبيعي.

الأفران النفقية الجديدة يتم تصميمها لقبول أكثر من نوع واحد من الوقود، مثل نشارة الخشب و/أو الزيت، هذه الافران النفقية الجديدة ذات كفاءة وقود عالية حيث تستهلك في المتوسط ١٢٠٠ وحدة حرارية/الرطل. وقود المخلفات الخطره يمكن استخدامه لاستبدال الوقود الموجود في أفران الطوب النفقية هذه. نوعية وقود المخلفات الخطره يجب إحكامه بحرص لأن التغيرات في جو الفرن الناتج من حرق المخلفات العضوية يمكن أن يغير لون الطوب، اللون الطوبي يكون مصاحباً للطوب المستخدم في الإنشاءات السكنية والذى يأتي من مخلفات الحديد. أفران الطوب النفقية أكثر عرضة للبري والصدمة الحراري اكثر من أفران الأسمنت والجير وذلك لأنه لا يوجد تغطية حبيبات علي السطح الحراري أثناء العمل. إضافة وقود المخلفات الخطره المسبب للبري يمكن عندئذ يزيد من البلي الطبيعي والتلف للحراريات.

الفصـــل الرابع والثلاثون

حرق المخلفات المعدية

Infectious Waste Incineration



١. خواص المخلفات والقابلية للحرق:

المخلفات المعدية يعني بها تلك المخلفات من المنشآت الصحية أو ما يماثلها التي تتعامل مع المرضي وبذا يمكن أن تحتوي علي كائنات مسببة للأمراض، ولكن يمكن كذلك أن تحتوي علي مخلفات بيولوجية وممرضة، أى مخلفات يشك في كونها مسببة لإنتاج كائنات ممرضة يتم تصنيفها كمعدية عند مصدر إنتاجها. معظم تلك المخلفات ينتج خلال المصحات ودور العلاج ولها أعلي محتوي من المواد العضوية. تلك هي المخلفات التي تكون الأساس لتصميم الحرق الجيد والتي سيتم تصنيفها فيما بعد. لقد أظهرت الدراسات السابقة أن المخلفات العامة غير الملوثة يمكن أن تشكل حتي ٨٥% من إجمالي المخلفات المنتجة في دور العلاج. مخلفات المستشفيات عادة تكون غير متجانسة، حيث تختلف المكونات من يوم إلي آخر من ساعة إلي أخري. أي تقنية مستخدمة لمعالجة مثل تلك المخلفات يجب أن يتم تصميمها لاحتواء مثل تلك التغيرات في مكونات المخلفات.

أهم خاصية للمخلفات يجب أخذها في الاعتبار عند تقرير نظام الحرق هي القيمة الحرارية (كمية الطاقة الذى سوف تنطلق من وحدة كتلة المخلفات علي أكسدتها حرارياً) والمعدل الذى سوف يتم به حرق المخلفات. حيث أن كلا من الكربون والهيدروجين الموجودان في المركبات العضوية هما اللذان يقرران القيمة الحرارية ونظراً لأن تلك مع كمية المؤكسد المستخدم في غرفة الحرق سوف تحدد حجم ودرجة حرارة غازات الاحتراق المنتجة، فإنه يكون من الضروري توفير بعض المعلومات الأساسية علي مختلف المكونات التي تكون الحاوية النموذجية للمخلفات المعدية، بسبب الطبيعة غير المتجانسة لتلك المخلفات ، فإنه يكون المفضل التدبر عند تقدير خواص تلك المخلفات ذات التأثير علي تصميم نظام الحرق. كان صناع المحارق في سبعينات القرن الماضي حتي الثمانينيات يستخدمون قيمة حرارية عالية للمخلفات المعدية حوالى ٤٧٢٢ كيلو كالوري/كجرام (٨٥٠٠ وحدة حرارية /الرطل). القيمة الحرارية العالية أو الكلية هي الكمية الكلية للحرارة التي تنطلق من الاحتراق وحدة الكم من المادة العضوية وكمية المكافئ الحراري لها من الهواء المقاس عند ١٥ °م (٦٠° فهرنهيت)، والتي تتضمن الطاقة من تكثف الماء المكون من حرق الوقود خلال المخلفات.

وهذا عادة يعطي بالكيلو كالوري/ كيلوجرام (أو الوحدة الحرارية / رطل).

الكثير من المستخدمين وجدوا بفزع أن مثل تلك المحارق سوف لا تملك كمية المخلفات التي صممت لها المحرقة، نسبة كبيرة من مخلفات البلاستيك وجدت طريقها نحو المحرقة، بما ينتج عنه زيادة في محتوي الطاقة للمخلفات مقارنة بما سبق. طبقاً للدراسات التي قامت بها منظمة (Radian) برعاية وكالة حماية البيئة (EPA) مع إهمال جهود التدوير المدنية، فلقد وجد أن المخلفات النموذجية للمستشفيات أنها تحتوي ٤٠% منتجات ورق مخلوط، ٢٠% ورق مقوي ، ٥% مخلفات أرضية مخلوط، ٥% نظافة وكنس الأرضية، ٣٠% بلاستيك. هذه الدراسة مع معلومات من مصادر أخرى نتج عنها التحاليل الآتية التي توفر أساسًا مقبولاً لتقدير حجم المحرقة لحرق المخلفات المعدية.

المكون	النسبة بالوزن٪
كربون	٥١,١
هيدروجين	٦,٢٣
أكسجين	٢١,٣١
نيتروجين	٠,٤٥
كبريت	٠,١٧
كلور	٤,١٢
رطوبة	٩,٠٠
رماد	٧,٦٢
إجمالي	١٠٠

القيمة الحرارية العالية لهذه المخلفات، التي اشتق منها هذا التحليل هي ٥١٣٣ كيلو كالوري/كجرام (٩٢٤٠ وحدة حرارية/الرطل) علي أساس حالة التغذية، أو ٥٤٦١ كيلو كالوري/كجرام (١٠,١٥٣ وحدة حرارية/الرطل) علي أساس الجفاف.

في عملية الحرق، يتم تبخير الرطوبة قبل الحرق للمحتوي من المواد العضوية (الكربون والهيدروجين) ولذلك فإنها القيمة العالية علي أساس الجفاف مرتبطة مع كمية الهواء (المؤكسد) المستخدم التي تحدد درجة حرارة اللهب بدون تبادل (Adiabatic) الحرارة للكتلة المحترقة. في حالة عدم التحكم فإن درجة الحرارة سوف تزيد عن درجة حرارة انصهار المخلفات من الزجاج والأملاح التي تكون أحياناً موجودة، والتي تسبب تكون الخبث في غرفة الحرق. هذا الخبث سوف يكون له تاثير سلبي علي المواد الحرارية، حيث يحدث انسداد لفتحات الهواء في المجمرة الثابتة للمحارق،

وتعيق الحركة الحرة للرماد في الأفران الدوارة، وتلتصق مع المواد العضوية التي لم تحترق ويصعب من عملية إزالة الرماد.

المعدل الذى سوف تحترق به تلك المخلفات يعتمد علي كمية المؤكسد الموجود وكذلك علي خواص المخلفات. عموماً، المخلفات ذات الكمية الكبيرة من المساحة السطحية المعرضة للمؤكسد بالإضافة إلي امتلاكها أكبر كربون وهيدروجين في بنائهم الجزيئ سوف تحترق الأكثر غزارة. معظم البلاستيك يقع تحت هذا التقسيم، وفي حالة عدم تصميم المحرقة لاحتواء حالة الاحتراق السريع هذه، فإنه سوف ينتج حمل جسيمات زائد وكذلك أو أكسيد كربون.

٢. فوائد الحرق:

الحرق يجب أن يستخدم للتخلص من بعض مخلفات المستشفيات. الكميات المتبقية من أدوية المعالجة الكيماوية وعينات علوم الأمراض المحتوية علي آثار من الفورمالدهايد كمثال، لا يمكن جعلها غير خطره بأى تعقيم بالبخار أو الميكروويف، أو عملية التطهير المعروفة حالياً. حرق تلك المواد خاصة أخري من المستشفيات مازال مناسباً وضرورياً. بالإضافة إلي الفورمالدهايد فقد قامت وكالة حماية البيئة (EPA) بتوصيف عدد من المذيبات المعملية كمركبات خطره. تلك المذيبات يتم خلطها جيداً مع المخلفات الطبية. تقنيات الميكروويف والقدور (Autoclave) يمكنها تبخير تلك المركبات ، منتجة سميات الهواء التي تتطلب أكسدة حرارية لتدميرها. وتلك موضحة في الجدول التالي.

جدول (١) المذيبات الخطره الموجودة في المخلفات الطبية

Hexane	Diethy Ether	Acetone
Methyl Alcohol	Ethylacetate	2-Butanol
Methyl Cell Oselve	Ethyl Alcohol	Butyl Alcohol
Pentane	Heptane	Cycolhexane
Tetrahyrofuran	Sec-butyl Alcohol	Petroleum Ether
Xylene	Tetr-Butyl Alcohol	2-Propanol

نظم الحرق جيد ة التصميم والصيانة والتشغيل تحقق الفوائد الآتية بمقارنة بكل وسائل التخلص من المخلفات المعدية الأخري.

- الخفض في الحجم بنسبة ٩٠ إلي ٩٥% طبقاً للمحتوي من المواد الخاملة والرماد.
- التدمير الكامل للكائنات المسببة للأمراض ومستحضرات المعالجة الكيماوية.
- كفاءة التدمير والإزالة بنسبة ٩٩,٩٩ لكل المكونات من المخلفات العضوية الخطره.
- خفض في الكتلة بحوالي ٩٠ % (مع الإزالة الأولية للزجاجات والصفائح).

- المواد غير العضوية، شاملة المعدن والرطوبة، متوافقة وملائمة إل حـد كبيـر مقارنة بمعظم التقنيات الاخري.
- إستعادة الحرارة في شكل ماء ساخن أو بخار التي يتم توفيره طبقاً للمكافئ،مقداره ٧٠ جالون تقريباً من زيت التدفئة لكل طن من حرق المخلفات.
- المعالجة المسبقة أو الحل بالنقع (Maceration) للمخلفات غير مطلوب.

عموماً ،الحرق هو الطريقة الآمنة الممكنة والمؤثرة للتخلص من معظم أنـواع المخلفات الخطرة العضوية الحرق هو طريقة التخلص المفضلة للعديد من المخلفـات بما فيها المخلفات المعدية، لأنه يفكك ويكسر جزيئات الكربون– الهيدروجين المعقـدة والتي هي أساس بناء المادة العضوية ويحولها إلي ثاني أكسيد الكربون وبخار مـاء. هذا يوفر حل مستديم للتخلص الآمن من المخلفات ولكن ضوابط حماية الهـواء مـن التلوث الناتج عن انبعاثات الحرق، حيث تم التأكيد علي أن تتم عملية الحرق الأوليـة (الغرفة الأولية) عند درجة حرارة لا تقل عن ٩٨٢°(١٨٠٠° فهرنهيت) وغرفة الحـرق الثانية (التي تعمل علي إكمال تدمير المواد العضوية المتطايرة) عندما لا يقـل عـن ١٠٩٣°م (٢٠٠٠° فهرنهيت) ، أو الحد في انبعاث المدخنة من الدايوكسين والفيـورين (Dioxin/Furan) عند مستوي مبني علي عوامل الوزن لمختلف المواد المثيلة التي ليس لها دليل نحو سميتها للانسان.

من بين تلك المعايير الموضحة في الجدول التالي، حدود الانبعاث للجـسيمات، أولي أكسيد الكربون (CO)، كلوريد الهيدروجين (HCl)، ثاني أكـسيد الكبريـت (SO_2)، اكاسيد النيتروجين (NOx)، الرصاص ، الكادميوم؛ والزئبـق وكـذلك (Dibenzofuran, Dioxin).

جدول (٣٤/١) موجز لحدود الانبعاث لمحارق المخلفات الطبية الجديدة والقديمة

الملوث	حدود الانبعاث (تصحيح ٧٪ أكسجين) أساس جاف
مادة الجسيمات	٣٠ ملجرام/القدم المكعب الجاف في الدقيقة
العتامة Opacity	٥٪، متوسط ٦– دقيقة
أول أكسيد الكربون CO	٥٠ جزء في المليون–١٢ ساعة متوسط
Furan Dioxin	٨٠ نانوجرام/القدم المكعب في الدقيقة
HCl	٤٢ جزء في المليون — متوسط ٩ ساعات أو خفض ٩٦٪
أكاسيد النيتروجين (Nox)	٢١٠ جزء في المليون– متوسط ١٢ ساعة أو خفض٨٥٪
الرصاص (pb)	٠,١ مليجرام/القدم المكعب في الدقيقة
الكادميوم (Cd)	٠,٠٥ ملجرام/القدم المكعب– متوسط ١٢ ساعة
الزئبق (Hg)	٠,٤٧ ملجرام/القدم المكعب– متوسط ١٢ ساعة أو خفض ٨٥٪

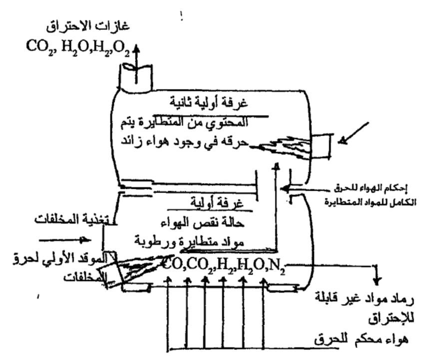
٣. تكنولوجيا الحرق: Incineration Technology

يوجد فقط عدد محدود من أنواع المحارق المستخدمة خلال سنين لتدمير المخلفات المعدية، سيتم تناول خواص بعض منها، من بين تلك فإن أهم نوعين من التصميمات هما المجمرة الثابتة/الهواء (Air/ Fixed Hearth) والفرن الدوار (Rotary Kiln).

المجمرة الثابتة/ الهواء المحكم: (Controlled Air/Fixed Hearth)

محارق المجمرة الثابتة / الهواء المحكم تمثل ٨٥ % تقريباً من بين نظم المحارق المستخدمة في تدمير المخلفات المعدية، حيث النسبة الأكبر تم إقامتها في المستشفيات. هذا يعود إلي انخفاض تكلفة طاقة التصميم في طاقة من ١-١٠ طن في اليوم لمعظم المستشفيات.

هذه المحارق ذات الهواء المحكم تتكون من غرفتين منفصلتين مبطنين بالحراريات، حيث الأولي تعمل بطريقة دون التكافئية (Substoichiometric) والثانية بالهواء الزائد بهدف حرق المواد العضوية المتطايرة من المرحلة الأولي الشكل (٣٤/١).



شكل (34/1) مبدأ الحرق بالهواء المحكم

وقد يضاف غرفة حرق ثالثة ما بين الأولي فقيرة الهواء والثانية لتوفير الحرق التالي للكربون المتحد. تستخدم كمية زائدة من الهواء في هذا المقطع الثالث. تلك

الغرف يتم عادة تنظيمها حيث الغرفة الثانية فوق الأولي وهذا مناسب بالنسبة لاستخدام المساحات وليس لأسباب استخدام. تقريباً ٥٠% من الهواء النظري المطلوب لحـرق المواد العضوية يتم إدخاله نحو الغرفة الأولي، عادة بواسطة فتحات ضـيقة (Nozzles) موضوعة استراتيجياً إما خلال الحوائط الجانبية في حالة تصميم المجمرة الحرارية أو في تنظيم تحت اللهب في حالة التصميم من نوع المصبعة (Grate). فـي التـصميمات السابقة فتحات الهواء الضيقة تحت اللهب نتج عنها نقاط ساخنة محلية، والتي سـببت رواسب خبث من الزجاج والأملاح الموجودة في مخلفات المنشآت الصحية وبالتـالي، أحدثت انسدادًا في تلك الفتحات الضيقة. استخدام البخار مع الهواء تحت اللهب أحدث خفضًا كبيرًا في تكوين الخبث كما ساعد في حرق الكربون بعض التصميمات الجديدة، تشغيل الغرفة الأولي عند أقل من حالات التكافؤ لايقلل من حجم الحجـرة المطلـوب وكذلك التكلفة، وينتج عنه خفض الحمل للجسيمات. في طريقة العمل بدون التكافئيـة، يتم حرق جزء من الغازات العادمة التي تشمل أول أكسيد الكربون والهيدروجين وذلك في غرفة الحرق الثانية خلال استخدام هواء إضافي بكمية كافية لينتج عنه ما لا يقـل عن ٦% (علي أساس الحجم الجاف) من الأكسجين خارج المدخنة. نتيجة طريقة العمل هذه هي أنه عادة لا يكون مطلوب وقود إضافي. السلبية هي أنه يمكن أن يكون حرق الكربون ضعيفاً، ومحاولات تخفيف ذلك بإضافة الهواء قريباً من نهاية الصرف للغرفة الأولي لم تحقق النجاح دائماً.

في معظم الحالات يلزم استمرار درجة الحرارة عنـدما لا يقـل عـن ٩٨٢°م (١٨٠٠° فهرنهيت) في غرفة الحرق الثانية، مع الحجم الكافي لضمان ما لا يقل عـن زمن مكوث للغاز عن ٢ ثانية. عادة، هذا ليس مشكلة نظراً لوجود فتحة وقود كافيـة من المواد العضوية غير المحروقة من تشغيل الغرفة الأولي عند دون التكافؤ لزيـادة درجة الحرارة هذه. عادة يتم إحكام درجة حرارة الغرفة الأولي عنـد ١٢٠٠-١٤٠٠° فهرنهيت (٦٤٩ – ٧٦٠°م) بكمية الهواء من الفتحات الضيقة الداخل إلي الغرفة. زيادة الهواء سترفع درجة الحرارة وخفضه سوف يقلل منها.

العمل على دفعات (Batch Operation) يمكن أن يجنب معظم المشاكل المصاحبة للاحتراق دون التكافؤ، ولكن يتطلب زمن حرق طويل للكربون المتحد تحـت جـزء الهواء الزائد للدورة، يليه تبريد وفترة نظافة. تصميم العمل علي دفعات يستخدم فـي المنشآت الصحية الصغيرة حيث كميات المخلفات صغيرة والتكلفة تكون قليلة.

الانواع ذات المجمرة المتحركة أو المصبعة:

Grate and Staged Hearth Types

أنواع المحرقة من نوع المصبعة الحديثة تستخدم المجمرة المتحركة أو المصبعة التي توفر الفرصة لدخول الهواء نحو المخلفات وتحريك الرماد نحو نقطة جمع وإزالة مع الصرف والتخلص المستمر. المحارق من نوع المصبعة تـشمل النـبض (Pulse)،

والمتأرجح (Reciprocating)، والتحرك (Travelling)، حيث التسمية طبقاً لتحرك المادة من طرف الشحن إلي نهاية الصرف. مجمرة النبض (The pulse Hearth) والمصبعة المتأرجحة ولكن توقف استخدامهما بسبب التكلفة العالية.

المصبعات المتأرجحة تحمل مادة المخلفات وتغير الموضع لتحريك المخلفات خلال الغرفة بكفاءة. الهواء يتدفق إلي أعلا خلال المصبعات للحرق ويسقط الرماد خلال المصبعات إلي حفرة جمع الرماد.

مجمرة النبض (Pulse Hearth) هي أرضية معدنية مبطنة بالحراريات ومعلقة ذات فتحات لدخول هواء الاحتراق. المجمرة تهتز أو تنبض مثل الناقل المتذبذب بطئ الحركة (Slow Speed Vibrating Conveyor) الذى يحرك المخلفات خلال الفرن في العملية. تلك المحارق تتكون عادة من غرفتين أو ثلاثة . التشغيل يكون قريباً من المكافئ أو عند مستوي هواء زائد قليلاً في الغرفة الأولي، مع إدخال هواء زائد إضافي في غرفة الاحتراق الثانية.

وحدة مجمرة النبض (Pulse Hearth) الحديثة سوف توفر تحسن في الإشغال والاحتراق مقارنة بالتصميمات القديمة ولكن بتكلفة أعلا. تصميم مجمرة المصبعة أو النبض يتطلب درجة عالية من الصيانة بسبب البري للمصبعة والاحتراق مقارنة بتصميم الهواء البسيط المحكم. كذلك، زمن المكوث للرماد يصعب التحكم فيه، بما ينتج عنه كربون غير محترق في الرماد، حتي في حالة الحرق في ظروف الهواء الزائد.

تصميم المجمرة المرحلية (Staged Hearth) تم استخدامه في محاولة لتحسين إتقاد حرق المخلفات، ولكنها أكثر تكلفة عن محرقة الهواء محكم القياسية، ضعف الأداء السائد للمكبس يزيد من متطلبات الصيانة.

المحارق ذات المصبعة لم يتم استخدامها علي نطاق واسع للمخلفات الطبية السائلة ليس بسبب التكلفة العالية ولكن لعدم القدرة علي احتواء المخلفات السائلة، المشاكل الميكانيكية المصاحبة لتصميم المجمرة المرحلية مع المكابس المزدوجة لنقل الرماد قد ساعدت كذلك علي الاستخدام المحدود لتلك المحارق.

الفرن الدوار: Rotary Kiln

القرن الدوار يشمل غرفة أسطوانية مبطنة بالحراريات والتي تدور حول محورها الأفقي، طوقين من الصلب المقسي مرتكزين علي مرتكزات الدوران (Trunnions)، حيث من بينها اثنان يعملان لتوفير الدوران. لتلك التصميمات لاحتواء حوالي ٢٥ طن/اليوم أو أكثر، فإن الدفع يكون موجباً، إما بواسطة سلسلة محيطية أو آلية التروس، في أى من التصميمات فإن الدفع يكون متغير السرعة ويوفر معدل دوران تقليدي من ٠,٢ إلي ١,٥ لفة في الدقيقة.

زمن المكوث المقدر للرماد هو بدلالة سرعة الدوران (N) لفة في الدقيقة والميل (S) قدم/القدم، طول الفرن (L) قدم، والقطر الحراري الداخلي للفرن (D) بالقدم. هذا طبقاً للعلاقة التالية:

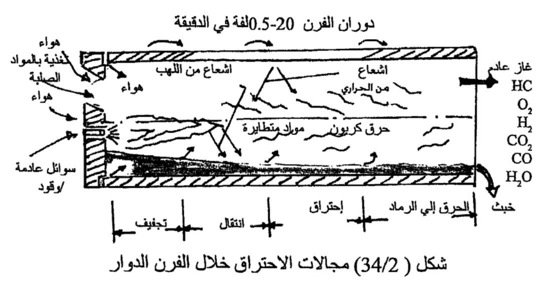
$$T = \frac{0.19L}{NDS}$$

حيث T= الزمن بالدقيقة.

الفرن الدوار، إلا إذا تم استخدام اللحام الخاص للفرن عند كلا النهايتين، ويكون ملازماً لمعدة هواء الاحتراق الزائد، التي تعمل عند من ٨٠% إلي ١٥٠ % من متطلبات الهوائي المتكافئ، عند الاستخدام لحرق المخلفات المعدية، فإن كلا من غازات الاحتراق والمخلفات يتم تصميمهم للتحرك من نفس الاتجاه خلال الفرن والذى يعرف بنظام (Co Current). كما هو الحال في المحارق التقليدية، فإن النظم يعمل عند ضغط سالب قليلاً، بما ينع من انطلاق الانبعاثات الشاردة وغازات الاحتراق نحو البيئة المحيطة. لتجنب دخول الهواء الجوي في جزء النظام تحت التيار، فإنه يتم تصميم لحام نهاية الصرف بعناية خاصة في انه يتم ضغط قطع من غلاف الجرافيت مقابل غرف الفرن بواسطة قطع لولبية مرنة. الأفران الصغيرة يكون لديها لحام ميكانيكي يمكن ضبطه عند طرف التغذية لتوفير الفتحة لسحب هواء الاحتراق إلي الفرن نسبة إلي الضغط السالب الذى يتم احداثه بواسطة مروحة سحب التيار (Induced Draft Fan) تيار الفرن يتم استمراره آلياً بواسطة تجهيزه إخماد لمحرك مروحة الدخول أو بواسطة محرك تشغيل متغير السرعة علي مروحة دخول الهواء. في حالة الأفران الكبيرة أو حيثما يكون المطلوب حالة الاحتراق المتكافئ، فإنه يتم استخدام اللحامات المحكمة علي كلا النهايتين واستخدام مروحة هواء الحرق الخاصة لإدخال الهواء إلي الفرن. أحد الطرق لإحكام تدفق هواء الإحتراق إلي الفرن الدوار الذى يعمل بالهواء الزائد هي خلال استخدام جهاز تحليل الأكسجين المثلث في نهاية الصرف. التشغيل بهذه الطريقة، فإن كمية هواء الاحتراق يمكن تغييرها طبقاً لسرعة إحتراق المواد والتي بخلاف ذلك سوف تقلل الأكسجين حيث ينتج مستويات عالية من أول أكسيد الكربون. العمل بأسلوب التكافؤ، يمكن استخدام محلل الاحتراق أو تغير درجة الحرارة كإشارة لضبط كمية هواء الاحتراق ، مع الأخذ في الاعتبار حقيقة أن زيادة الهواء سوف تسبب إرتفاع في درجة الحرارة عند العمل بنظام التكافؤ.

الفرن الدوار يوفر التغذية الآلية للمخلفات وتصريف الرماد. معدة حقن المخلفات المعدية في الفرن تشمل تجهيزات المكبس الهيدروليكي، البريمة، آلة التقطيع (Shredder)، القناة أو الأنبوب المائل (Chutes)، نظراً لأن المخلفات تعتبر معدية فإن المفضل هو تغذية المخلفات في كل المحرقة، التقليدي ، تكون المخلفات في حقائب من البلاستيك أو صناديق من ورق الكرتون. الفرن الدوار هو النوع الذي يعتمد عليه من

المحارق بالنسبة لمختلف المخلفات التي يمكن حرقها- المخلفات الحاملة للأمراض، مخلفات المطابخ، والمخلفات الأخري -الصلبة. النقل المستمر وأداء الحركة للغرفة الأسطوانية الدوارة ينتج عنه احتراق عالي للمواد العضوية مع استمرار تعرض المادة الجديدة لمصدر الإشعاع الحراري والمؤكسد الشكل (٣٤/٢) يوضح مراحل عملية الاحتراق خلال طول الفرن.



شكل (34/2) مجالات الاحتراق خلال الفرن الدوار

زيادة استمرار عملية التغذية تعني زيادة استقرار حالة عملية الحرق، بما يساعد في تجنب انبعاثات أول أكسيد الكربون، الجسيمات ، والهيدروكربونات غير المحترقة والتي هي من خواص المحارق ذات الدفعة الواحدة أو طرق الإمداد بالمادة والحرق، محرق الفرن الدوار ذات التصميم الجيد تنتج ما لا يقل عن ٥% كربون غير محترق في رماد القاع المتبقي وتحتوي على مواد عضوية غير معلومة. كما في حالة أى محرقة لحرق مخلفات معدية غير متجانسة، فإنه يمكن إنتاج الخبث إلا في حالة الإحكام الجيد لعملية الحرق في واحدة من الطرق الاربع الأولية:

١. المحافظة علي مستوي هواء زائد لاستمرار درجة حرارة غاز الاحتراق دون تلك لتكوين الخبث، والذى يتراوح ما بين ١٣٠ إلي ١٥٠% من متطلبات هواء التكافؤ.

٢. المحافظة علي أقل من نسبة التكافؤ حيث درجة حرارة غاز الاحتراق تكون أقل من تلك لتكوين الخبث حيث احتراق الكربون ليس هاماً، مع الأخذ في الاعتبار أن الكربون غير المحترق في الرماد من عدم احكام هواء الحرق يمكن أن يكون مرتفعاً حتي ٤٠%.

٣. بعد درجة حرارة الانصهار أو الليونة للزجاج والأملاح لتكوين الاصهوري (Eutectic) ذو نقطة انصهار أعلا خلال استخدام إضافات مثل الحجر الجيري و/أو الألومينا.

٤. إضافة بخار أو رشات الماء في غرفة الاحتراق لامتصاص الحرارة ينتج تفاعل الغاز – الماء ، مكوناً H_2,CO والذى سوف يقلل من استخدام الوقود الإضافي في غرفة الاحتراق الثانية.

غازات الاحتراق ، المكونة من الهيدروكربونات المتطايرة، الأكسجين، النيتروجين، ثاني أكسيد الكربون، أول أكسيد الكربون، وبخار الماء، مع جسيمات خاملة يتم سحبها إلي غرفة الحرق الثانية حيث يتم التحكم في درجة الحرارة بواسطة حقن هواء إضافي و/أو وقود إضافي عند ٩٨٢ °م إلي ١٠٩٣°م (١٨٠٠–٢٠٠٠° فهرنهيت) لزمن الاستبقاء النموذجي لمدة ٢ ثانية، طبقاً لضوابط كل حالة. هذا سوف يضمن أكسدة أى هيدروكربون غير محترق وينتج كفاءة تدمير وإزالة لمعظم المركبات العضوية المستقرة الخطره إلي حوالى ٩٩,٩٩%.

التحكم في الانبعاث: Emission Control

استخدم الحرق كوسيلة مؤثرة للتخلص من المخلفات المعدية لعقود. التطوير المستمر حقق إضافة معدات للتحكم في تلوث الهواء في المحارق والتي تمكن من الحد من انبعاث الملوثات إلي الجو إلي حدود الاكتشاف بواسطة أجهزة القياس. تلك الأجهزة سيتم تناولها باختصار.

١. إزالة الجسيمات العالقة: Particulate Removal

أ. جهاز غسيل الغاز بالفنشوري:

أستخدمت أجهزة غسيل الغاز الفنشوري علي محارق المستشفيات في الماضي لإزالة الجسيمات بسبب قلة تكلفتها وقلة صيانتها. حيث تتوفر إمكانيات المياه ومعالجاتها فإن غسيل الفنشوري يعتبر الإختبار المفضل.

قبل دخول مغسله الفنشوري ، فإن غازات الاحتراق يتم تبريدها إلي درجة حرارة نقطة نهاية التشبع (بدون تبادل حراري–Adiabatic) ، عادة يلي غلاية الحرارة العادمة. يتم تصميم الفنشوري بمقطع اختناق (زور–Throat) مبلل الذى يزيد سرعة غازات الاحتراق مع سحبها بواسطة الضغط السالب الناتج بفعل مروحة سحب التيار. هذا يزيد سرعة الغاز، الاضطراب المصاحب يزيد من طاقته إلي تدفق مياه التدوير (ربما حتي ١٠ جالون في الدقيقة) بما يخلق نقاط مياه صغيرة التي تعمل كمصدات للجسيمات. تدمير المياه هذا يصبح حامضي إلي حد ما يسبب غازات (HCl) الممتصة ذات (pH=2) إلا إذا تم معادلتها، بمجرد مرور غازات الاحتراق خلال الاختناق (الزور) ، فإنها تتمدد في مقطع التحويل، ونقل السرعة بما يسمح بسقوط نقاط المياه المحتجزة حاملة الجسيمات معها. كفاءة الإزالة هي بدلالة الانخفاض في الضغط خلال الفنشوري وتوزيع حجم الحبيبات. إقتناص الجسيمات ذات الحجم دون الميكروني ذات

الكميات غير المتكافئة والتي هي المعادن الثقيلة (Dioxins), (Furans) ، تحتاج تقريباً إلي ٦٠ رطل/البوصة المربعة فوق ضغط عبر الفنشوري عالي الطاقة للحصول علي ١٠٠ ملجرام/قدم مكعب جاف في الدقيقة كحد انبعاث. هذا سوف يعني أن النظام المصمم لحرق ٩٠٠ كجرام/الساعة (٢٠٠٠ رطل في الساعة) من المخلفات الطبية ذات ٥٥٥٦ كيلو كالوري/كجرام سوف يتطلب محرك مروحة بقطر داخلي ذات ٣٥٠ حصان تقريباً، حجم هذا المحرك يمكن خفضه بحوالي ٥٠% بالتبريد لغازات الاحتراق المشبعة إلي ٤٣°م (١١٠° فهرنهيت) خلال استخدام برج تبريد، حيث تتكثف معظم المياه في العملية، بالإضافة إلي حمل الجسيمات من عملية الاحتراق، فإنه تتكون جسيمات ملحية نتيجة معادلة الغازات الحامضية بواسطة المحلول القلوي، جزء صغير منها سوف يحمل كذلك إلي الخارج مع تدفقات غاز الاحتراق. غالباً، في محارق المخلفات الطبية، يوضع جهاز غسيل الغاز تحت التيار للفنشوري. استخدام فنشوري الغسيل عالي الضغط ليس عملياً لتحقيق معدل انبعاث المدخنة عند ٣٤ ملجرام/سم^{٣} (٠,١٥ جرام/متر مكعب في الدقيقة)، علي أساس الجفاف مع التصحيح إلي ٧% أكسجين.

مغاسل رطبة أخري (Wet Scrubbers) مثل (Calvert collision Scrubber) تستخدم في محارق المخلفات المعدية لإزالة الجسيمات، خفض متطلبات الضغط إلي الثلث تقريباً ولكنها مكلفة مقارنة بالفنشوري العادي.

رغم أن المرسب الكهروستاتكي وجهاز الغسيل الرطب بالتآين ذو كفاءة عالية بالنسبة لإزالة الجسيمات والقدرة علي العمل عند الانخفاض في الضغط القليل، ليسوا مكلفين ولكن لم يتم استخدامهم في حرق المخلفات المعدية.

مجمعات المرشح من نسيج القماش:

Fabric Filter Collectors:

مجمعات المرشح من نسيج القماش المستخدمة حالياً في محارق المخلفات المعدية تتكون من أكياس مرنة متعددة محملة بأقفاص معدنية في حجرة من الصلب، معزولة من الخارج للمحافظة علي أسطح المعدن ملتصقة مع غازات الإحتراق من السقوط إلي ما دون نقطة الندي للغازات الحامضية المكونة خلال عملية الاحتراق. بدون العزل يمكن أن يحدث التآكل علي السبائك القياسية. تستخدم حجرة مجمعات المرشح من نسيج القماش الأسطوانية في نظم محارق المخلفات الطبية . الغازات القذرة تمر خلال الطبقة (Cake) التي تتراكم علي مجال الترشيح، حيث تحجز الجسيمات. شكل الوسط الترشيحي هو عادة في شكل أكياس طويلة أنبوبية رغم أن بعض التصميمات تستخدم خرطوشات الترشيح، التي توفر مساحة سطح تجميع عاليه في الشكل المدمج.

تجهيزات مجمعات المرشح من نسيج القماش لها كفاءة اقتناص عاليه عند انخفاض قليل في الضغط لأقل من ١٥,٢ جرام/سم٢. تزال الجسيمات من الوسط الترشيحي خلال استخدام نبضات نفاثة (Pulse Jets) من الهواء بالحقن داخل الأكياس، يحدث اهتزازًا وتفككًا للترسيبات (Cake) المجمعة علي الجانب الخارجي للكيس، لقد حدث تطوير في تصميم تلك التقنية وتقدم في الوسط الترشيحي خلال العقد الماضي والذى حقق زيادة عمر الخدمة مع أدني متطلبات للصيانة، فقد وصل عمر استخدام الكيس إلي أكثر من ثلاث سنوات.

بالإضافة إلي الكيس المستخدم عادة من الصوف الزجاجي المغطي بالتيفلون فإن الوسط المناسب في هذه التطبيقات هو الشعيرات المخلقة ذات المقاومة الحرارية (Themostable). وسط ترشيحي آخر يستخدم في نظم محارق المخلفات المعدية هو (Gore-tex) ، وهو غشاء ترشيح علي أساس من الصوف الزجاجي. أوساط الترشيح تلك تعمل باستمرار عند درجة حرارة ٢٦٠م (٥٠٠°فهرنهيت) وإلي حد ما سوف يضرب مثلاً مقاومة عالية للحامض، إجهاد شد جيد، كفاءة عالية لازالة الجسيمات (Gore-Tex) يستخدم الترشيح السطحي بكفاءة ترشيح عالية ولكنه ذو تكلفة عالية مقارنة بنسيج الصوف الزجاجي المغطي بالتيفلون. الجمع بين طاقة النظافة المنخفضة ومتطلبات النظافة المتدنية نتج عنه زيادة عمر الكيس عن أربع سنوات. بمجرد الاهتزاز والتفكك من أكياس المرشح، فإن الرماد من مجمع المرشح النسيجي ينقل من القادوس ذو الشكل شبه المنحرف أسفل الأكياس خلال المحبس الدوار عالي درجة الحرارة والجمع للتخلص النهائي.

إزالة الغاز الحامضي: Acid Gas Removal

١. الماص ذو الطبقة المدمجة : Packed Bed Absorber

يعد تبريد غازات الاحتراق إلي درجة حرارة النهاية بدون التبادل الحراري (Adiabatic Endpoint) قبل المرور خلال الفنشوري، ماص الطبقة المدمجة هو الاختيار الطبيعي لإزالة الغاز الحامضي. تجهيزه غير مكلفة نسبياً ويعتمد عليها ذات قدرة إزالة عالية الامتصاص غاز كلوريد الهيدروجين. يتم تدفق محلول صودا كاوية بالجاذبية فوق طبقة من السطح الممتد من البولي بروبيلين. غازات الاحتراق المحتوية علي HCl والقليل من غازات SO_2 الموجود في مخلفات المنشآت الطبية يتدفق إلي أعلا في نظام تيار التدفق المعاكس مسبباً إلتصاق جيد مع محلول الغسيل. ليس كل أجهزة المص بالطبقة المدمجة كانت مصممة في الشكل الأسطواني العمودي بسبب قيود الارتفاع ، لكن جميعها كان مصنوعاً من البلاستيك المقوي بالصوف الزجاجي لتجنب التآكل. التدفق فوق الطبقة المدمجة يكون أكثر انتظاماً في التصميم الرأسي مع كفاءة إزالة HCl تزيد عن ٩٩,٥%.

البديل لهذا التصميم تم استخدامه حيث يوضع ماص الطبقة المدمجة فوق التيار لجهاز الغسيل الرطب لازالة الجسيمات مثل (Calvert Collision Scrubber) حيث المحلول الكاوي يتم تبريده إلي ما دون درجة حرارة غير الاحتراق بدون التبـادل الحـراري، وعند دوره تدفق مناسبة لضمان أن درجة حرارة غازات الاحتراق المشبعة الداخلـة إلي الفنشوري تكون شديدة البرودة إلي حوالي ٥٤° م(١٣٠° فهرنهيت). نقاط الماء من الجسيمات دون الميكرونية في عملية التكثيف هذه وتعطي تلك الجسيمات والتي تصل إلى ٥٠% تقريباً من تلك المنقولة من عملية الاحتراق، ديناميكا حركية هوائية (Aerody Namic) قطر أكبر ومؤثر عن الجسيم نفسه. هذا يساعد في كفاءة الإزالة والتـي هـي دلالة قطر الجسيم والفقد في الضغط خلال تجهيزه الفنشوري.

أجهزة الغسيل الجافة: **Dry Scrubbers**

أجهزة الغسيل الجاف للغاز الحامضي تتصف بخاصية عدم الصرف للسائل وقلة الاستخدام للمياه، مع نتيجة عدم وجود سحابة بخار إلا في حالة ظروف تشغيل جويـة خاصة، وهي تستخدم عادة مع مجمعات المرشح النسيجي لإزالة الجسيمات. لذلك فإن الفقد في الضغط يكون أقل عن ذلك المطلوب لأجهـزة الغـسيل الرطبـة باسـتخدام الفنشوري. هذا ينتج عنه خفض كبير في حجم محرك القطر الداخلي للمروحة.

تتكون أجهزة الغسيل الجافة من تصميمين أساسيين المستخدمين في نظم حـرق المخلفات المعدية. الأول هو نظام الرطب/الجاف (Wet Dry System) المتضمن مجفـف الرش (Spray Dryer) ومجمع مرشح النسيج المبني علي استخدام محلول مـن ردغـة الجير المطفي أو بيكربونات الصوديوم الذى يتم ترزيزه آلياً أو حقنة خلال نـافورات رش وحقنه في تدفقات غاز الاحتراق لتنظيفه. نقاط رزاز لبن الجير أو بيكروبونـات الصوديوم تتفاعل مع SO_2, HCl في تدفق غاز الاحتراق مكونه أملاح. نقاط الماء تتبخر بسبب درجة حرارة غاز الاحتراق عند ٢٠٤°م إلي ٢٦٠°م تاركاً جسيم جاف مع توفر وقت الجفاف. المرزز الدوار ينتج نقاط أصغر في الحجم وفي توزيع الحجـم وأقـل عرضة للإنسداد والبري مقارنة بالنافورة (Nozzle) ولكن تكلفته أعلا. اسـتخدام لـبن الجير (Lime) في تقنية الرطب/الجاف .

تكون عادة في المجال المتكافئ من ١,٥ إلي ٢ :١، مع اعتبار كمية أعلا حيث لا يوجد رصد مستمر CHL – الحالة العادية لنظم حرق المخلفات المعدية بسبب التكلفـة العالية والصيانة لمعدة الرصد.

التصميم الثاني وهو نظام الجفاف/الجفاف (Dry/Dry) والذى يشمل حقن مادة امتصاص أو امتزاز جافة مرتبطة بمجمع المرشح النسيجي، مـستخدمة مـادة جافـة أمـا الجيـر أو

بيكربونات الصوديوم، الذى يتم قياسه من صهريج التخزين (Silo) ويرسل ويحقن بالطريقة الهوائية إلي تدفق غاز الاحتراق الجاف بواسطة ناشر (Diffuser). غرفة التفاعل توفر الوقت لحدوث التعادل الجزئي وتجفيف الجسيمات قبل الاقتناص بواسطة مجمع المرشح النسيجي. إضافة بعض بخار الماء إلي تدفقات غاز الاحتراق يتم عادة لتحسين تفاعلية عملية تعادل الغاز الحامضي ولخفض الحرارة . درجة الحرارة للغازات في مجمع المرشح النسيجي هي عادة ما بين ٢٠٤ إلي ٢٣٢°م (٤٠٠ إلي ٤٥٠°فهرنهيت). بسبب درجة حرارة التشغيل العالية المستخدمة في مجفف الرش ومجمع المرشح النسيجي فإن الغاز الحامضي الذى يتم تعادله ليس له كفاءة ذلك في تقنية الرطب/الجاف ويمكن إحكامه بسهولة عند قشور الترشيح (Filter Cake). الغاز الحامضي المتعادل وترشيح الجسيمات يستمر علي قشور الترشيح. تكلفة تقنية الجفاف/الجفاف تتغير كثيراً طبقاً للعامل المستخدم لخفض استخدام الجير، والذى خلاف ذلك سوف يحتاج إلي نسبة تكافؤية تقريباً ٤ :١ (الجير إلي الغاز الحامضي) بهدف الحصول علي الإزالة اللازمة لحدود معايير الانبعاثات.

يوجد عدد كبير من درجات مواد الامتصاص المختلفة المتاحة لمعادلة الغاز الحامضي. البيكربونات هي الأكثر نشاطاً وتفاعلية ولكنها أكثر تكلفة عن الجير المطفي لنظم معظم حرق المخلفات المعدية يستخدم الجير المطفي $Ca(OH)_2$، بينما بيكربونات الصوديوم الطبيعية التي يتم استخراجها من المنجم تكون ($Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O$). كل نوع من الماص يختلف في تأثيره، ولكن الجميع أكثر تأثيراً في معادلة الغاز الحامضي كلما صغر حجم الحبيبات. نظراً لأن بيكربونات الصوديوم سريعة الذوبان في الماء فإنها المادة الطبيعية المناسبة لتقنية الرطب/الجاف. الجير المطفي الذى لا يذوب يمكنه إحداث الانسداد في الفتحات الضيقة (Nozzles) ويري الأسطح المبللة. كمية البيكربونات المطلوبة لكونها أقل من الجير المطفي المطلوب وهذا يعني تكلفة أقل للتخلص من الرماد.

الزئبق يكون أحياناً موجود بكميات كافية لتوليد تركيزات عالية عادة لفترة قصيرة، في الغاز العادم من حرق المخلفات المعدية. التحكم في مركبات الزئبق والمعادن الأخري المتطايرة مع المركبات العضوية الأخري مثل (Dibenzo furan, Dioxin) تحقق بنجاح في نظم مجفف الرش، حقن الماص الجاف مع مجمع المرشح النسيجي لكل وذلك بإضافة كمية صغيرة نسبياً من الكربون المنشط (يكفي النوع غير المكلف) بمقدار ٠,٠٠٥ رطل/الرطل من تغذية المخلفات لتقنية مجفف الرش، ٠,٠٠٣ رطل/ الرطل من المخلفات المعدية لتقنية حقن الماص الجاف.

الباب السادس 6

الردم الأرضي لاحتواء المخلفات الخطرة والتخلص منها

الفصل الخامس والثلاثون:

الانشاء للردم الارضي

الفصل السادس والثلاثون:

الحجز والتخزين السطحي

الفصل السابع والثلاثون:

الحقن تحت السطح لسوائل المخلفات الخطرة

الفصل الثامن والثلاثون:

الإغلاق والعناية ما بعد الاغلاق للمجمع السطحي للمخلفات الخطره

الفصل التاسع والثلاثون:

التخلص فوق سطح الارض

الفصل الاربعون:

تلوث الهواء من مرافق التخلص الأرضي

الفصـــل الخامس والثلاثون:

الإنشاء للردم الأرضي لاحتواء والتخلص من المخلفات الخطرة

Hazardous Waste Land Fill Construction





الغرض من الردم الأرضي للمخلفات الخطره:

الردم الأرضي للمخلفات الخطره يحتوي ويعزل المخلفات الخطره التي لا يمكن استعادتها لتتطابق مع المعايير البيئية، لتحقيق هذا الهدف ، فإنه يجب أن يتم التخطيط للردم الأرضي وتصميمه وإنشاؤه وتشغيله وصيانته طبقاً لتحقيق متطلبات الحفاظ علي البيئة.

ملاءمة المخلفات الخطره للتخلص بالردم الارضي:

قد لا يتم وضع المخلفات الخطره قبل معالجتها أولاً لخفض السمية أو قدرة التنقل والحركة للمكونات الخطره. لخفض التأثيرات البيئية الضارة من المخلفات التي تم التخلص منها في الردم الأرضي للمخلفات الخطره فإنه تم وضع القواعد لخواص المخلفات المناسبة للتخلص بالردم الأرضي. هذه القواعد تشمل خطر وضع الآتي:

- عدم وضع المخلفات الخطره المحتوية علي سائل بدون وجودها في وعاء سواء تم إضافة مادة ماصة من عدمه.
- الأوعية التي تحتوي سوائل حرة ، في حالة عدم إزالة كل السائل الحر بواسطة الدلق (Decanting) أو أى طريقة أخري او تم خلطه مع مادة ماصة أو تم تجميده حيث لا يتم ملاحظة وجود سائل حر. فإن مثل هذه الاوعية يجب أن تكون مملوءة علي الأقل بنسبة ٩٠% أو إذا كانت فارغة يتم الخفض في الحجم بالتقطيع قبل التخلص.
- تستثني الاوعية التالية من القواعد السابقة.
- الأوعية الصغيرة جداً مثل الأمبولات، الأوعية التى تحتوي علي سوائل الإستخدام وليس للحفظ مثل البطاريات التي يمكن التخلص منها مباشرة في منشأ الردم الأرضي للمخلفات الخطرة.

- مجموعة الأوعية المحلية للمخلفات الخطره إذا تم وضعها أولا في أوعية ضخمة لا تسمح بالتسرب. مجموعة الأوعية المعملية يجب أن تملأ بكامل السعة وإحاطتها بما يكفي من مادة الامتصاص لاحتواء المحتويات السائلة للمجموعة المعملية. الوعاء الناتج يجب عندئذ وضعه في وعاء خارجي أكبر مغلف بمادة ماصة التي لا تتفاعل مع المكونات أو أن تتحلل أو تشتعل بواسطة المحتويات داخل الأوعية. المخلفات غير المتوافقة لا يتم تجميعها والتخلص منها معاً في نفس الوعاء الخارجي.

طرق الردم الأرضي للمخلفات الخطره:

في معظم الحالات، يتم أولاً وضع المخلفات تحت سطح الأرض في حفرة لهذا الغرض، عموماً، يستمر الردم الأرضي فوق سطح الارض مكوناً كومة التي تزيد من طاقة الردم الارضي وتسبب الصرف للترسيبات الساقطة من سطح الردم الارضي.

المخلفات الخطره التي يتم وضعها في الردم الأرضي توضع بطريقة بحيث أن المخلفات المتوافقة فقط يتم التخلص منها معاً. لعمل هذا، فإن المخلفات يتم وضعها إما في مساحات منفصلة أو في بطاريات مستقلة في منطقة ردم أرضي كبيرة.

خلايا الردم الارضي: Land Fill Cells

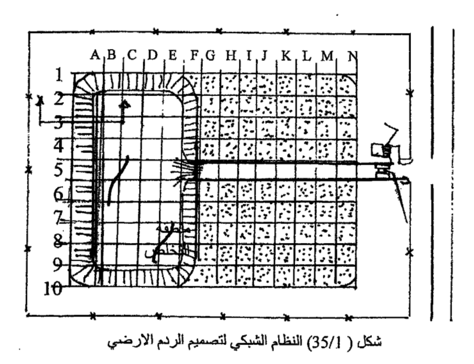
أحجام خلية الردم الارضي تختلف طبقاً لمعدل التغذية اليومية وخواص المخلفات الخطره التي يتم استقبالها. ارتفاعات البطارية تتراوح من ٤,٩ إلي ٦,١ متر (١٦ إلي ٢٠ قدم) ، رغم أن هذا المجال يمكن زيادته طبقاً لنوع المخلفات التي يتم التخلص منها ومعدل وصولها. يتم تعيين ارتفاع الخلية بما يمكن من توفير غطاء من التربة حيث تحتوي ما يمكن من المخلفات.

يتم إنشاء الردم الأرضي لاستقبال المخلفات الخطره بوضع ونشر المخلفات في طبقات من ٠,٦١ إلي ٠,٩١ متر (٢ إلي ٣ قدم) ثم الدمك باستخدام معدة مناسبة لتحريك التربة. يتم وضع طبقة مدمجة بسمك ٠,٣ متر (١ قدم) من التربة كغطاء فوق المخلفات عند نهاية كل يوم عمل.

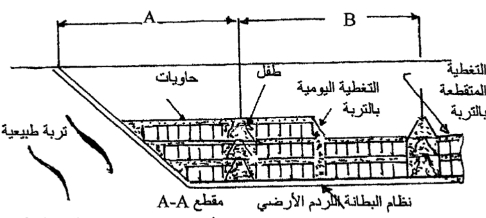
خلايا الردم الارضي التي تستخدم الأوعية التي تحتوي علي مخلفات خطره مجمدة يتم انشاءها بوضع الأوعية قائمة في الخلية باستخدام ونش الشوكة أو حامل البرميل، تاركاً الفراغ الكافي حول الأوعية لوضع ودمك كمية من المخلفات الخطره المتوافقة أو من التربة. يتم كذلك وضع طبقة من التربة المدمجة بسمك ٠,٣ متر (١قدم) كغطاء فوق الأوعية عند نهاية كل يوم عمل.

تربة التغطية يجب أن يكون لها الخواص التي تعيق تسرب مياه الأمطار والتحكم في الرائحة والانبعاثات التي يحملها الهواء من المخلفات التي تم ردمها.

عموماً يتم وضع خلايا الردم الأرضي طبقاً لنظام شبكي هندسي (Grid System) يتم إعداده في الموقع. المعالم الركنية للشبكة يتم تعيينها في الموقع بواسطة طاقم مساحي. يتم توفير التسجيل بالثلاث أبعاد وهي نظام البعدين للشبكة مع الصعود. (وهي المسافة من قاع أحد الخلايا إلي قاع الخلية فوقها) وذلك لتسجيل المصدر، النوع، وتاريخ وضع كل المخلفات في هذا المكان. الشكل (٣٥/١) والشكل (٣٥/٢) يبين العناصر الأساسية للتصميم لنظام الشبكة الملائم للردم الأرضي للمخلفات الخطره.



شكل (35/1) النظام الشبكي لتصميم الردم الارضي



شكل (35/2) تصميم خلايا الردم الأرضي للتخلص من المخلفات الخطره

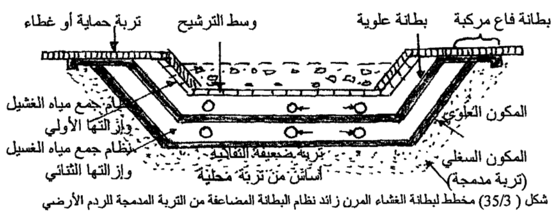
مظاهر حماية البيئة:

إجراءات حماية البيئة، والتي تشمل إحكام الترشيح (Leachate)، انبعاث الغازات، البري بفعل المياه السطحية، وتدفقات الأمطار هي من الاعتبارات الهامة لاختبار الموقع والانشاء للردم الأرضي للمخلفات الخطره.

التحكم في انبعاثات الترشيح:

عموماً، الردم الارضي للمخلفات الخطره يجب أن يتم تزويده بنظام لجمع، احتواء، وكذلك احتمال معالجة المرشح. التقليدي يتم وضع نظام من طبقتين كبطانة عند القاع وميول الاجناب وذلك مثل الوضع الأولي للمخلفات الخطره. نظام البطانة هذا سوف يحتوي الترشيح والذى يتم إنتاجه من المخلفات ثم يتدفق إلي أسفل بالجاذبية. سائل الرشح الذى يتم فوق طبقة البطانة السفلية يتم توجيهه إلي واحد أو أكثر من أحواض التجميع خلال عدة مواسير تجميع مثقبة من البلاستيك. من تلك الأحواض يتم ضخ سائل الترشيح إلي المعالجة (إما في الموقع أو خارج الموقع) والتخلص النهائي. طبقاً لمواصفات الوكالة الدولية لحماية البيئة (EPA) فإن بطانة القاع قد تكون إما طبقة من الطفل المعاد دمكه أو مادة طبيعية أخري بسمك لا يقل عن ٠,٩١ متر (٣قدم) والنفاذية لا تزيد عن ١ × ١٠$^{-٧}$ سم/ث، أو من غشاء مرن، البطانة العليا يجب أن تكون من الغشاء المرن. مواصفات البطانة المقبولة سيتم تناولها لاحقا.

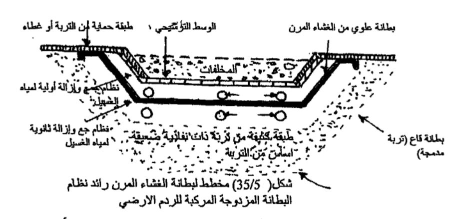
لتسهيل إزالة الرشح من البطانة، فإن قاع الردم الأرضي يكون مائلاً، ويتم توفير العدد الكافي من مواسير الصرف بحيث أن عمق الرشح فوق البطانة لا يزيد عن ٠,٣ متر (١قدم). الأشكال (٣٥/٣)، (٣٥/٤)، (٣٥/٥) توضح التصميم المناسب لبطانة القاع ونظام جمع الرشح.



شكل (35/3) مخطط لبطانة الغشاء المرن زائد نظام البطانة المضاعفة من التربة المدمجة للردم الأرضي

أسماء المكونات	الأبعاد والمواصفات	المواد
المخلفات الخطره		
الوسط الترشيحي	السمك ≤ ٦ بوصة أقصي ضغط علي البطانة العلوية =١٢ بوصة	وسط ترشيحي مدرج حبيبات مستديرة
نظام جمع مياه الغسيل والإزالة الأولي	السمك ≤ ١٢ بوصة التوصيل الهيدروليكي ≤ ١×١٠^{-٣} سم /ث أنبوب الصرف	مادة الصرف من الحبيبات
بطانة علوية (مرنة)		بطانة من الغشاء المرن
نظام جمع مياه الغسيل والإزالة الثنائي	السمك الموصي به للبطانة المرنة ≤ ٣٠ ملي السمك الموصي به ≤ ١٢ بوصة التوصيل الهيدروليكي ≤ ١×١٠^{-٣} سم /ث أنبوب الصرف	مادة الصرف الحبيبية
		بطانة الغشاء المرن
وصلة ضغط والتصاق بين التربة والغشاء المرن+ بطانة القاع (المركبة من الغشاء المرن والتربة ذات النفاذية المنخفضة)	السمك الموصي به لبطانة الغشاء المرن ≤ ٣٠ ملي السمك الموصي به ≤ ٣٦ بوصة التوصيل الهيدروليكي ≤ ١×١٠^{-٧} سم /ث الإعداد في رفعات ٦ بوصة خدش السطح بين الرفعات	تربة ذات نفاذية منخفضة، مدمجة مع الرفعات (مادة البطانة من التربة)
الأساس من التربة المحلية	منطقة عدم التشبع مستوي المياه الجوفية منطقة التشبع	

شكل (٣٥/٤) لبطانة الغشاء المرن زائد نظام البطانة المزدوجة للردم الأرضي
ملاحظة: السمك ٤٥ ملي بدلا من ٣٠ ملي في حالة عدم تغطية البطانة خلال ٣ أشهر



شكل(35/5) مخطط لبطانة الغشاء المرن رائد نظام البطانة المزدوجة المركبة للردم الارضي

كذلك يتم خفض الرشح بوضع غطاء ذو نفاذية منخفضة فوق أجزاء كاملة من الردم الأرضي، هذا الغطاء يجب أن تكون له نفاذية أقل من أو تساوي نفاذية نظام بطانة القاع. معلومات إضافية عن هذا الغطاء سيتم تناولها لاحقاً.

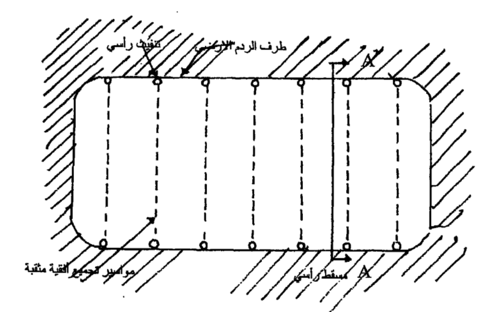
في بعض الحالات، يمكن استثناء الردم الأرضي للمخلفات الخطره من البطانة المزدوجة للتحكم في الرشح، إذا كان من بين العوامل الأخري إذا كانت الدورة الهيدروليجية سوف تعيق حركة الرشح نحو الأرض أو نحو المياه السطحية. فمثلاً، بعض المخلفات الخطره قد يكون لها أدني ميل للرشح أو للحركة، كذلك فإن العوامل الهيدروليجية في الموقع يمكن أن توفر درجة من الحماية، وتلك تشمل التربة المحلية ذات محتوي معين من الطفلة و/أوسمك كافي من التربة الموضوعة بين الردم الأرضي والارض والمياه السطحية.

إحكام غاز الردم الأرضي: Land Fill Gas Control

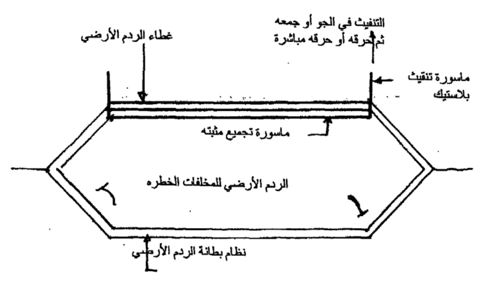
في حالة التخلص من المخلفات الخطره بالردم الأرضي ، فإنه يتوقع إنتاج غاز من الردم الارضي، غاز الردم الأرضي يتم إنتاجه كمنتج ثانوي الناتج عن التحلل اللاهوائي للمادة العضوية، ويتكون أساساً من الميثان وثاني أكسيد الكربون، غاز الردم الأرضي للمخلفات الخطره قد يحتوي كذلك علي آثار (أو حتي تركيزات عالية) من المواد العضوية المتطايرة، خاصة الردم الأرضي القديم للمخلفات الخطره التي بدأت العمل قبل استخدام المذيبات والمواد الأخري المتطايرة في الردم الأرضي.

غاز الميثان هو غاز ليس له رائحة وغيرسام ولكن غاز الردم الأرضي يمكن أن تكون له رائحة بسبب وجود غازات أخري. مكون الميثان يكون مفرقعاً عند وجوده في الهواء عند تركيزات ما بين ٥ إلي ١٥%، ويكون قابلاً للاشتعال عند تركيزات أعلا في الهواء، غاز الردم الأرضي يمكن أن يتحرك رأسياً وعرضياً خلال التربة من الردم الارضي تحت تدرج في الضغط أو التدرج في التركيز خلال التسرب.

غاز الردم الأرضيٍ من المخلفات الخطره يتم إما تنفيثه (Vented) إلي الجــو أو جمعه وحرقه أو إشعاله. نظم التنفيث الجوي تتكون عادة من عدة مواسير تجميع مثقبة أفقية موضوعة فوق مادة الردم الأرضي وأسفل طبقة التغطية النهائية، يتم تــصريف غاز الردم الأرضي إلي الجو خلال مواسير رأسية، البديل، هو إمكانية جمع غاز الردم الأرضي خلال تجهيزه شفاط سحب وإشعاله أو حرقه إذا كان شــديد الــسمية أو ذو رائحة غير مقبولة في حالة صرفه في الهواء. الشكل (٣٥/٦) ، (٣٥/٧) توضح نظــام الصرف لغاز الردم الأرضي.



شكل (35/6) نظام تنفيث الغاز للردم الأرضي (مخطط)



شكل(35/7) نظام تنفيث الغاز للردم الأرضي

التحكم في المياه السطحية : Surface Water Control

المياه السطحية من أماكن بعيدة عن الموقع يتم عادة توجيهها حول أو بعيداً عن الردم الارضي خلال نصف استداره لماسورة معدنية مموجة أو حفر مبطنة بخرسانة أسفلتية، يتم تصميم تلك الحفر بحيث يمكنها احتواء تدفقات من ما لا يقل عن ٢٥ عـــام عند ذروة السيول.

عموماً يتم تداول المياه السطحية في الموقع كالآتي:

- التدفقات السطحية من المساحات عدا الردم الأرضي يتم توجيهها بعيـــداً عن الموقع.
- الصرف السطحي المعرضة لمساحات الحفر يتم توجيهها نحو أحواض من الغرين ثم صرفها بعيداً عن الموقع.
- الصرف السطحي من مساحة الردم الأرضي النشطة يتم توجيهها نحـــو برك الحجز حيث يتم أخذ العينات للتلوث. المياه غيـــر الملوثـــة يـــتم توجيهها بعيداً عن الموقع والمياه الملوثة يتم معالجتها في الموقـــع ثـــم صرفها إلي موقع المعالجة.
- التدفقات السطحية من أسطح الردم الأرضي الكاملة يتم توجيهه إلي برك الحفظ (برك مختلفة بخلاف المستخدمة من مساحات الـــردم الأرضـــي النشطة نظراً لأن حجم التدفق سيكون أكبر وأن التدفق السطحي سيكون إحتمال تلوثه قليل)، حيث يتم أخذ العينات للتلوث. المياه غير الملوثة يتم توجيهها بعيداً عن الموقع والمياه الملوثة تتم معالجتها في الموقع أوبعيداً عن الموقع.
- عموماً تستخدم ساحات سطحية ضيقة حفر صـــرف لتوجيـــه التـــدفق السطحي بعيداً عن مساحات الردم الأرضي. حفر الصرف المـــستديمة الموجودة في الردم الأرضي يجب أن تكون قادرة علي احتواء بعـــض من الهبوط التفاوتي، ولذلك يتم انشاءها من مواسير معدنية مموجـــه أو من مواسير بلاستيك نصف مستديره مع وصلات مرنة متداخلة، وأحياناً تستخدم حفر أرضية من أحجار مدكوكة.

جميع إمكانيات جمع التدفقات السطحية وحجزها (أحواض أو برك) يجب كذلك أن تكون قادرة علي احتواء تدفقات سطحية بأحجام ناتجة من ٢٤ ساعة لمدة ٢٥ عام.

مظاهر أخري للردم الأرضي:

طرق الإقتراب:

يتم توفير طريق مرصوف في الموقع لربط منطقة الـتخلص مـن المخلفـات الخطره مع الطريق العمومي.

الطرق الثابتة في الموقع تكون عادة بعرض ٦,١ إلي ٧,٣ متر (٢٠ إلي ٤٠ قدم) لإمكان السير للمركبات في اتجاهين. في حالة صغر حجم مساحة الردم الأرضي فإنه يكفي طريق باتساع ٤,٦ متر (١٥ قدم). معظم الطرق في الموقع تكـون مرصـوفة، كذلك يمكن استخدام الطرق بالأسطح الزلطية.

درجات طرق الإقتراب تكون عموماً أقل من ٧ % لدرجات فوق التل وأقل من ١٠% لدرجات أسفل التل.

الطرق المؤقته تنشأ لاستقبال المخلفات لمنطقة نـشطة أو عاملـة مـن الـردم الأرضي من طريق مرصوف. الطرق المؤقته يمكن أن تنشأ بدمك التربـة المحليـة وبإحكام الصرف بعيداً عن الطريق، أو بتغطية الطريق بطبقة سطحية من الـزلط أو كسر الأحجار أو الخرسانة، أو الرباط بمادة أسفلتية ليكون الطريق قابل للخدمة خلال المناخ الرطب.

طرق الإقتراب المستديمة الموجودة فوق مساحات الردم الأرضي الكاملة تنـشأ عادة لاحتواء بعض الهبوط التفاضل أو لا يوضع نسيج أرضـي (Geotextile) علـي سطح الردم الأرضي ثم وضع قاعدة الصرف الزلطية وأخيراً السطح من الخرسـانة الأسفلتية.

تربة التغطية: Soil Cover

تداول تربة التغطية هو جزء هام من الردم الأرضي للمخلفـات الخطـره لأن التربة عادة تكون بإمداد قصير ومحدود، ونوع التربة الجيد يساعد في عزل المخلفات المترسبة، لذلك، فإن هذا النشاط يتم تخطيطه جيداً ويتضمن العناصر الأساسية التالية:

- التربة التي يتقرر أنها قابلة للحفر ومناسبة للاستخدام كغطاء يتم كشطها وجمعها للاستخدام لاحقاً قبل أن يتم دفنها بامتلاء المخلفات.
- برامج الحفر المعجلة يتم تنفيذها أحياناً خلال الجو الدافئ لتجنب الحاجة إلي حفر التربة المتجمدة خلال الطقس البارد.

- أكوام التربة يتم وضعها بعيداً عن مركبات وصول المخلفات، ولكنها مناسبة للوضع اليومي للغطاء. وهذا يقلل من تكاليف تداول التربة.
- أكوام التربة يتم وضعها وصيانتها لخفض البرك بسبب تدفقات الأمطار.

المباني والمنشآت:

المباني والمنشآت التي تتوفر في موقع الردم الأرضي للمخلفات الخطره تشمل:

- مبني المكتب.
- منشآت للعمالة (مثل غرفة الطعام، حمامات، وخدمة صحية).
- معمل لتحاليل المخلفات القادمة وعينات التحكم.
- مبني حفظ وصيانة المعدات.
- مساحات للإسعافات والطوارئ.

المباني في المواقع التي تستخدم لمدة تقل عن ١٠ سنوات تكون مؤقته، وتكون الانشاءات من النوع المتحرك، كلما أمكن فإن كل الإنشاءات سواء كانت متحركة أم مستديمة، يتم إقامتها علي الأرض الطبيعية بمسافة كافية من الردم الأرضي وذلك لمنع إمكانية تسرب ووصول الملوثات من غازات الردم الأرضي بسبب التسرب تحت السطحي. كقاعدة عامة أدني مسافة من منطقة الردم الأرضي هي ٣٠٥ متر (١٠٠٠ قدم). إذا كانت المنشآت سيتم وضعها فوق المخلفات الخطره المحتوية علي مواد عضوية أو أى مادة أخري غير مناسبة، فإن الهبوط المتوقع يجب أن يؤخذ في الاعتبار.

صفحة الأرض: Land Scaping

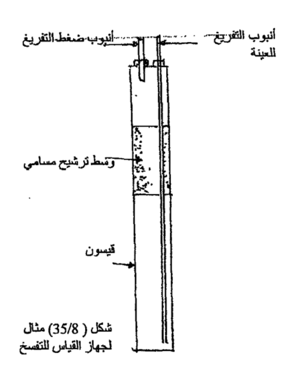
إحكام صفحة الأرض من التفتت والتآكل لموقع الردم الأرضي يتم اختباره طبقاً للبيانات التالية:

لإحكام التفتت، فإن الانحدار النهائي لسطح الردم الأرضي يجب أن تتم المحافظة عليه مستوياً نسبياً مع استمرار الصرف الجيد. الميول التي تتراوح ما بين ٥% كحد ادني إلي ٣ :١ كحد أقصي هي النموذجية. عادة يتم زراعة الحشائش وأنواع أخري من النباتات لتثبيت التربة. لا تتم زراعة النباتات ذات الجذور العميقة فوق الردم الأرضي عدا في حالة توفير طبقة كافية من تربة التغطية لمنع وصول الجذور إلي الغطاء السفلي ذو النفاذية الضعيفة.

إمكانيات التحكم:

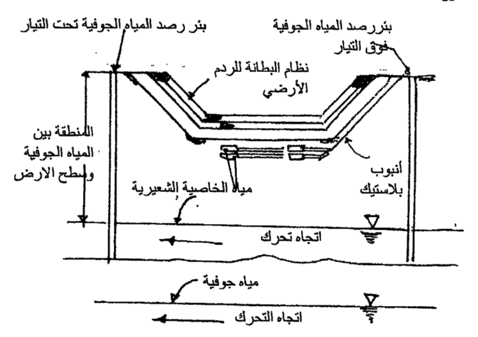
الرصد والتحكم البيئي هو جزء مكمل لعمليات الردم الأرضي للمخلفات الخطره، إحكام منطقة الخاصية الشعرية (ما بين خط المياه الجوفية والمنطقة الهوائية وهي منطقة تحتوي على الماء ولكن ليست مشبعة Vadose Zone)، المياه الجوفية، والمياه السطحية بالنسبة لانبعاثات الرشح والتربة المحيطة والجو النسبة لانبعاثات الغاز من الردم الصحي (Land Fill Gas) يكون مطلوباً في كل الحالات.

أداة الرصد المستخدمة عادة لرصد منطقة عدم التشبع للتربة أسفل الردم الأرضي للمخلفات الخطره (Vadose Zone) هي باستخدام جهاز القياس للتفسخ (Lysimeter) شكل (٣٥/٨).



شكل (35/8) مثال لجهاز القياس للتفسخ

يتم إقامة تلك الأجهزة في منطقة عدم التشبع أسفل موقع الردم الأرضي وقبل انشاء القاع، البطانة ذات النفاذية الضعيفة. عموماً أجهزة التفسخ توضع أسفل برك جمع الرشح أو نقط منخفضة أخري في قاع الردم الأرضي ذلك لأن تلك هي الأماكن الأكثر احتمالاً لتسرب الرشح بعد بداية الردم الارضي. أجهزة قياس التفسخ الخلفية (Backup Lysimater) توضع عادة أسفل أجهزة التفسخ الأولية لتوفير مكان اكتشاف التسرب. الشكل (٣٥/٩) يبين وضع نظام الرصد لمنطقة عدم التشبع.



شكل (35/9) مخطط لنظام رصد المنطقة بين المياه الجوفية وسطح الارض

رصد المياه الجوفية: Ground Water Monitoring

عموماً آبار الرصد يتم إقامتها إلي عمق لا يقل عن ٣ متر (١٠ قدم) أسفل أقصي عمق للمياه الجوفية. علي أساس فرضية والبيانات حول خواص الرشح المنتج والنفاذية التقريبية في منطقة التهوية واتجاهات وسرعات التدفق للمياه الجوفية، فإنه يمكن تقدير أقصي حد مساحي محتمل لتحرك الملوثات كأساس لإنشاء آبار الرصد.

يعتبر الإنشاء والمكان الجيد لآبار الرصد من الأساسيات في برنامج الرصد. الأدني هو أربعة آبار رصد للمياه الجوفية واحد بئر للإنحدار العلوي (Up-Gradient) وثلاثة للإنحدار السفلي (Down Gradient) . ولكن حركة المياه الجوفية في الموقع (Site Hydrology) عادة تكون معقدة لعدد أربعة آبار فقط لتوفير الاكتشاف المناسب لتلوث المياه الجوفية.

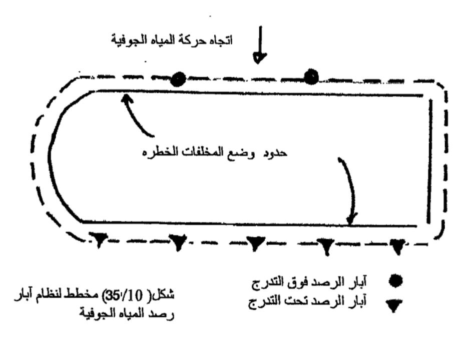
يتم وضع آبار الانحدار العلوي ما بعد حد الإنحدار العلوي للتلوث المتوقع من الردم الارضي بحيث أن نوعية المياه الجوفية الخلفية "الطبيعية" يتم اكتشافها. تلك الآبار يتم إعدادها بالمصافي مثل آبار الإنحدار السفلي للحصول علي بيانات مقارنة. يتم توفير العدد الكافي من آبار الإنحدار العلوي لتوفير المعلومات الممثلة للواقع عن نوعية المياه الخلفية.

يتم وضع لا يقل عن ثلاث آبار الإنحدا السفلي لاكتشاف تسرب المخلفات الخطره أو مكونات المخلفات الخطره من وحدات إدارة المخلفات الخطره إلي الخزان الجوفي العلوي. تحديد عدد الآبار في نظام الكشف يتوقف علي الفاصل الأفقي بين أماكن الآبار وفترات أخذ العينات الرأسية لكل بئر.

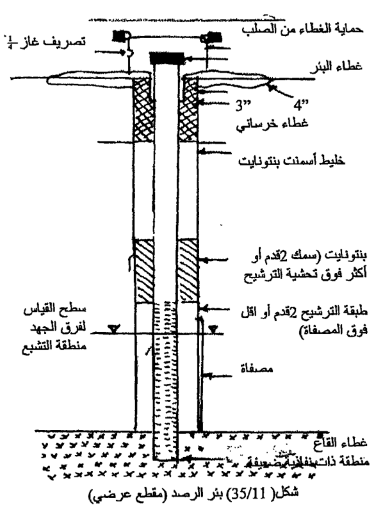
آبار رصد الانحدار السفلي تزود بمصافي لتعكس الآتي:

- العوامل الهيدرولوجية التي تؤثر علي مسار الملوث نحو الخزان الجوفي العلوي.
- خواص الملوثات ذات التأثير علي حركة وتوزيع الكيماويات في الخزان الجوفي.
- العوامل الهيدروليجية التي يحتمل أن تؤثر علي حركة الملوثات.

الشكل (٣٥/١٠) يبين نظام وضع بئر رصد المياه الجوفية. القيسون المستخدم يجب أن يكون خاملاً مع الملوثات يستخدم الصلب المقاوم ٣١٦ أو التيفلون في صناعة قيسونات آبار الرصد. تلك المواد عالية المقاومة للتآكل. الشكل (٣٥/١١) يوضح مقطع في بئر الرصد.



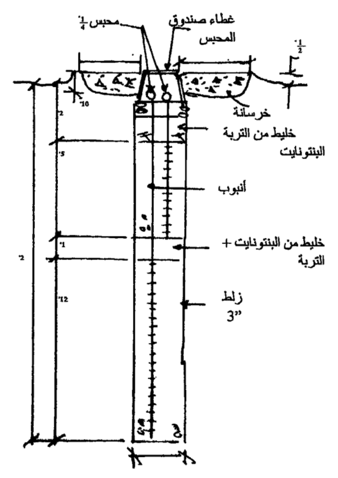
شكل(35/10) مخطط لنظام آبار رصد المياه الجوفية



شكل(35/11) بئر الرصد (مقطع عرضي)

رصد غاز الردم الأرضي:

يتم إقامة نظام رصد غاز الردم الأرضي لتعيين مدي وجود خطورة من التسرب تحت السطح لغاز الردم الأرضي. تنص القواعد البيئية على أن تظل مستويات غاز الميثان عن ٥% أو أقل في محيط الردم الأرضي، وأقل من ١,٢٥% في أي منشأ في الموقع. نظام الرصد يتكون من مجموعة من آبار الرصدمقامة بين مساحة إنتاج غاز الردم الأرضي لمنطقة الردم الأرضي. والمساحة المعنية(مثل منشا سكني). الآبار يتم تجهيزها بواحد حتي ثلاث من المجسات (Probes) كل عند عمق مختلف لاكتشاف تركيز غاز الردم الارضي . الشكل (٣٥/١٢) يوضح شكل بئر الرصد.



شكل (35/12) نموذج لبئر الرصد للردم الأرضي

اعتبارات التصميم:

تصميم الردم الأرضي للتخلص يتأثر بعدة عوامل، والتي تشمل مساحة الموقع، الاقتراب من الحركة المرورية، وفرة تربة التغطية، نوع وخواص المخلفات المطلوب التخلص منها وطرق الملء الأرضي المستخدمة. المساحة العادية للموقع يتم تحديدها باستبعادها من المساحة الكلية للارضي لأجل:

(١) عامل درئ ما بين جوار الموقع ومساحة الملء.

(٢) طرق الاقتراب.

(٣) مساحة تجميع أكوام التربة بعيداً عن سطح الملئ.

(٤) مساحة الانشاءات في الموقع وتخزين المعدات.

النموذجي هو أن مساحة الملء المستخدمة تتراوح ما بين ٥٠ إلى ٦٠ من المساحة الكلية للموقع.

الطبوغرافيا:

عموماً يتم وضع الردم الارضي في انخفاض طبيعي أو تم حفره أو في حفر تم حفرها لإيجاد طاقة تخلص في مساحات ذات أرض مستوية نسبياً، الأماكن التي توجد في المنخفضات (مثل حفر محاجر الطفلة والرمال والزلط، الانخفاض الطبيعي) عـــادة يكون لها كمية غيركافية من تربة التغطية المناسبة في الموقع لذلك فإن طاقة الموقـــع للمخلفات تعتمد علي وفرة التربة من مصادر بعيدة للتغطية.

عند استخدام موقع مستوي للردم الأرضي، فإن السطح النهـــائي للموقـــع يـــتم تصميمه لتكوين تل حول التدرج المحيط، يتم ذلك لتعظيم طاقة الملء للموقع ولتحسين التخلص من المياه السطحية. الارتفاع النهائي للتل يتوقف عادة علي اعتبارات القبول ووفرة تربة التغطية، الصرف يتم توجيهه بعيداً حول الموقع وخاصة في حالة استخدام عمليات الملء في مساحة الحفر.

صرف المياه السطحية:

معرفة كثافة الأمطار المحلية وطبوغرافية الأرض يكون مطلوبًا لحساب أحجام التدفقات التي سيتم تداولها بواسطة نظام الصرف للموقع. إمكانيات الصرف عند الردم الأرضي للمخلفات الخطره يجب أن تكون قادرة علي تداول ذروة التدفقات مما لا يقل عن ٢٥ عام.

التربة:

معرفة تربة الموقع وخواصها من الأهمية بالنسبة للردم الأرضـــي للمخلفـــات الخطره.

تستخدم التربة كمواد إنشاء في الردم الأرضي لأجل.

توفير الغطاء: تربة التغطية تقوم بمهام عديدة وهي. (١) التحكم في تسرب المياه والذى يمكن أن يؤدي إلي إنتاج رشح.

(٢) تحمل نمو النباتات.

(٣) احتواء المخلفات وعزلها عن البيئة المحلية وخفض انبعاثـــات الرائحـــة... إلخ.

تلطيف تأثير الملوثات: خواص التربة مثل الرقم الهيدروجيني (pH) وإمكانيـــات التبادل الأيوني تؤثر علي قدرة التربة نحو تلطيف الكاتأيونات في الصرف الذي يمكن

تكوينه. كلا من طاقة التبادل الكاتأيوني والرقم الهيدروجيني يتم تحديدهم طبقاً للمحتوي من الطفلة، المحتوي من أكسيد الحديد الحر، المادة العضوية، تركيز الجير في التربة، ونفاذية التربة. عموماً، مع زيادة طاقة التبادل الكاتأيوني والرقم الهيدروجيني، فإن المعادن الثقيلة تكون أكثر استعداداً للحجز والبقاء، بالمثل مع زيادة المحتوي من الطفلة، المحتوي من أكسيد الحديد الحر، وتركيز الجير في التربة فإن الرقم الهيدروجيني وطاقة التبادل الكاتأيوني تزداد (أى طاقة التخفيف والتوهين).

نوع وكمية التربة اللازم استخدامها عند الردم الارضي للمخلفات الخطره وكذلك جيولوجية الموقع يتم توصيفهم بدقة. حجم تربة الموقع ذات خواص مناسبة يتم تقديرها ومقارنتها بالحاجة من التربة لانشاءات البطانة وتغطية المخلفات (اليومي ، المتوسط والنهائي) خلال عمر الاستخدام للردم الارضي. كذلك يمكن نقل التربة من أماكن بعيدة وإن كان ذلك مكلفاً . يمكن استخدام الجير علي سطح التربة لزيادة الرقم الهيدروجيني.

الجيولوجي: Geology

جيولوجيا الموقع تعتبر من عوامل التصميم الهامة، التكوينات حيث توجد التشققات والوصلات وعدم الاستمرارية أو أن تكون مذابة يتم تجنبها، أو عمل تحسين في تصميم الردم الأرضي للحماية ضد تلوث المياه الأرضية. عموماً، الحجر الجيري، الدولوميت، والصخور البللورية الثقيلة تكون أقل قبولاً مقارنة بالحجر الرملي ، الحجر الطفلي، وأنواع التربة المدمجة الأخري.

المياه الجوفية: Ground Water

مصمموا الردم الارضي للمخلفات الخطره يراعون مظاهر المياه الجوفية في الموقع والتي تشمل:

- العمق إلي المياه الجوفية من قاع الردم الأرضي المقترح والخواص الطبيعية والكيماوية للتربة أسفل القاع.
- اتجاه حركة المياه الجوفية. طبقاً لاتجاه المياه الجوفية فإنه يمكن تعيين آبار الرصد للمياه الجوفية. وكذلك التدرج الهيدروليكي يمكن حسابه من البيانات التي يتم الحصول عليها خلال الابحاث تحت السطحية قبل التصميم.

- نوعية، وفرة المياه الجوفية، واستخدامها الحالي والمستقبلي، ومكان الشحن الأولي وأماكن الصرف. فمثلاً، مكان الردم الأرضي الجيد قد يكون فوق مياه جوفية ذات نوعية متدنية. أو ذات انتاجية ضعيفة وحيث حوض المياه الجوفية لا يقوم بالصرف علي مصدر مائي قريب.

لايمكن وضع المخلفات الخطره حيث احتمال الاتصال بخط المياه الجوفية.كذلك معظم مناطق الشحن الجوفي يتم ابعادها وخاصة في المناطق حيث الخزانات الجوفية تكون مخصصة لاستخدامات مياه الشرب. الفصل بين قاع الملء وأعلا منسوب معروف للمياه الجوفية قد يصل إلي ما يزيد عن ١,٥ متر (٢ قدم).

الفصـــل السادس والثلاثون

الحجز والتخزين السطحي

Surface Impoundments



الحجز والتخزين السطحي:

الحجز والتخزين السطحي عبارة عن حفر أو مساحة منخفـضة مـصممة لاحتواء تراكمات من المخلفات السائلة أو المخلفات التي تحتوي علـــي ســوائل حرة. يوجد نوعين من الحجز السطحي لادارة المخلفات الخطره، تلك المصممة للتخلص النهائي وتلك المصممة للتخزين المؤقت للمخلفات الخطره. يتم تــصميم الحجز السطحي للتخلص النهائي كما في حالة الردم الأرضي، بينمـــا انــشاءات الحجز المؤقت تتطلب إزالة المكونات الملوثة ثم يلي ذلك الغلق.

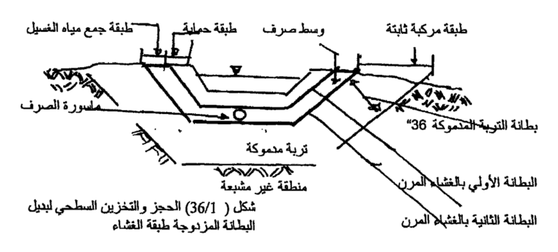
معظم الحجز والتخزين السطحي للمخلفات الصناعية يتراوح في المساحة مـــن ٤٠٠ متر مربع (٠,١ هكتار) حتي ٤٠٠,٠٠٠ متر مربع أو (١٠٠ هكتار).

ومعظمها يستخدم جزئياً علي الأقل في معالجة المخلفات. عمليـــات المعالجـــة المستخدمة كثيراً هي التعادل، الترسيب، المعالجة والهضم الهوائي واللاهوائي، ضبط الرقم الهيدروجيني، التلميع (Polishing). والمستخدم للتخلص النهائي لا يزيد عن الثلث.

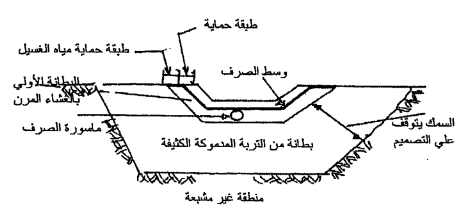
التصميم والتشغيل:

طبقاً لقواعد وكالة حماية البيئة (EPA) يتم الآتي:

١. كل منشأ للحجز والتخزين جديدًا أو تطويرًا للمقام يتم تزويده بإثنين أو أكثر من البطانات ونظام جمع الرشح بين تلك البطانات شكل (٣٦/١)، شكل (٣٦/٢). يجب أن تحقق البطانات ونظام جمع الصرف المتطلبات التالية:



شكل (36/1) الحجز والتخزين السطحي لبديل البطانة المزدوجة طبقة الغشاء



شكل(36/2) الحجز والتخزين السطحي لبديل الطبقة المزدوجة
طبقة البطانة من الغشاء المرن زائد تربة مدموكة

أ- البطانة العلوية يتم تصميمها وانشائها من المواد التي تمنع تحرك المكونات الخطره وتسربها خلال فترة خدمة البطانة.

ب- يكون لها بطانة قاع مكونه من واحد من الآتي:

١. طبقة من التربة السميكة المدمجة بما يمنع تسرب أي مخلفات شكل (٣٦/١).

٢. بطانة مركبة مكونة من مكون علوي يشبه في خواصه البطانة العلوية والمكون السفلي بما لا يقل عن ٩٠ سم من التربة المدمجة ذات نفاذية أكبر من ١ × ١٠$^{-٧}$ سم/الثانية. شكل (٣٦/٢)

٢. متطلبات أخري للبطانات تشمل الآتي:

أ. الانشاء بمواد لها الخواص الكيماوية المناسبة والقوة الكافية والسمك لمنع حدوث التلف.

ب. الانشاء علي مواد قادرة علي توفير التحميل للبطانات.

ج. التغطية لكل الأرض المحيطة المحتمل التصاقها مع المخلفات أو الصرف نظام جمع الصرف بين البطانات (Liners) يجب أن يتم تصميمه وإنشاؤه وصيانته وتشغيله لكشف وجمع وإزالة السوائل التي تتسرب خلال أى مساحة من البطانة العليا خلال الخدمة. بالنسبة للبطانات فإن المواد المستخدمة لإنشاء نظام جمع الصرف يجب أن تكون له الخواص الكيماوية المناسبة والقوة الكافية لمنع حدوث التلف. كما أن نظام تجميع الصرف يجب أن يتم تصميمه لمنع حدوث الانسداد.

بطانات التربة: Soil Liners

كلا البديلين لاستخدام التربة المدمجة في نظم التبطين لإنشاءات المخلفات الخطره تشمل التربة المدموكة كمكون للبطانة المركبة شكل (٣٦/٣-أ) والبطانة الثانية

تتكون فقط من التربة المدموكة شكل (٣٦/٣-ب) بينما توجد فروق هامة في خواص ومتطلبات كلا من بطانة التربة تلك، فإن الأداء الهام لخواص أي بطانة تربة هو التوصيل الهيدروليكي. لذلك فإنه سوف يتم تناول الاختبارات المعملية والحقلية نحو التوصيل الهيدروليكي والعوامل ذات التأثير علي التوصيل الهيدروليكي لبطانات التربة.

إختبارات التوصيل الهيدروليكي المعملي والحقلي:

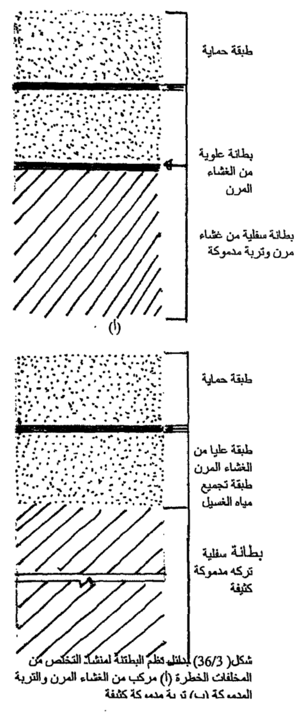
لعقود قد افترض المهندسون والعلماء أن بطانات التربة من المواد الطفيلية بشكل مانع هيدروليكي غير مسامي. تلك الفرضية كانت مبنية علي اختبارات معملية للتوصيل الهيدروليكي باستخدام عينات صغيرة من البطانة أعيد تشكيلها ولكن لم يتم عمل اختبارات حقلية لتأكيد تلك الفرضية.

الاختبارات المعملية للتوصيل الهيدروليكي لبطانات التربة:

يمكن تقدير التوصيل الهيدروليكي لبطانة التربة في المعمل إما بواسطة أجهزة قياس النفاذية (Permeators) ذات الجدار الثابت أو ذات الجدار المرن (Fixed Wall Or Flexible Wall) ولكن كلا الطريقتين تعتبر أدوات جيدة للتحليل المقارن لمختلف أنواع التربة، ظروف التربة، وجهود الدمك.

جهاز قياس النفاذية (٣٦/٤) له أجناب ثابتة جدًا، التي وجد أنها أحياناً تشكل تدفق زائد قريباً من الجدار الجانبي (Side Wall). ولكن توجد طرق عديدة لكشف تدفق الجدار الجانبي الزائد في العينات، أولاً، اختبارات الجدار الثابت تعتبر غير مكلفة لعمل العديد من الاختبارت المتزامنة، إذا كانت عينة أو أكثر لها تدفق حائط جانبي زائد، فإن ذلك سيكون واضحاً في شكل توصيل هيدروليكي عالي، أجهزة قياس النفاذية ذات الحلقة المزدوجة شكل (٣٦/٥) تكون مجهزة بألواح قاعدة خاصة شكل (٣٦/٦) والتى تجمع التدفق كل علي حدة خلال مصفوفة من عينة التربة والتدفق قريباً من الحائط الجانبي.

الحائط المرن ذو النفاذية (Flexibe Wall Permeator) شكل (٣٦/٧) لها عينات تربة مغلفة في أغشية مرنة، يتم تسليط الضغط خارج الغشاء، بذا يتم ضغط الغشاء مقابل التربة ولذا منع زيادة التدفق علي طول أجناب عينة التربة. الميزة الرئيسية لأشكال ذلك الحائط المرن ذو النفاذية هي أن الضغط المحتجز يمكنه ضغط أى تشققات التي توجد في العينة، بما ينتج عنه خفض في التوصيل الهيدروليكي الظاهر.

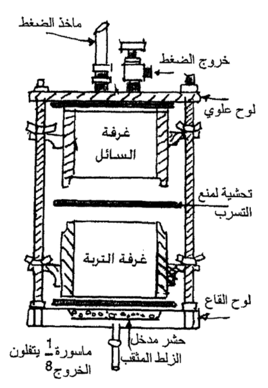


شكل(36/3) بدائل نظم البطانة لمنشآت التخلص من المخلفات الخطرة (أ) مركب من الغشاء المرن والتربة المدموكة (ب) تربة مدموكة كثيفة

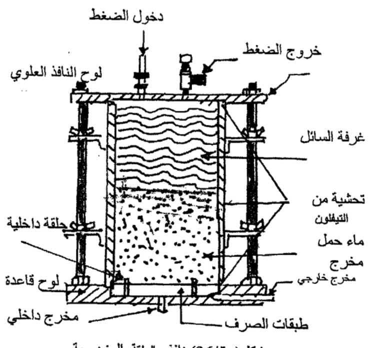
يوجد اختلاف في قيم التوصيل الهيدروليكي لكل من الإختبارات المعملية وتلك الحقلية والتي تشمل:

١. عينات التربة المعدة في المعمل لا تكون معرضة إلي الظروف المناخية (مثل إزالة الرطوبة والتجميد) والتي يمكن أن تسبب تشققا وزيادة التوصيل الهيدروليكي في بطانات التربة التي يتم تحضيرها حقلياً.

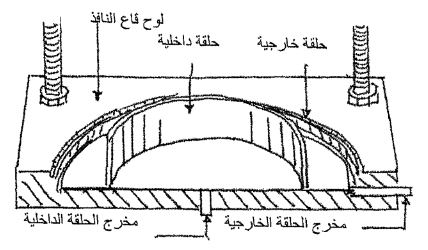
٢. عينات التربة تستقبل درجة أكبر من التجانس (مثل الطحن، وإزالة الصخور، والملوثات... إلخ) أكثر من العملي في الظروف الحقلية.



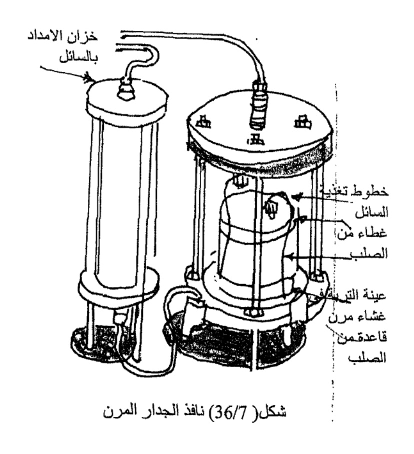
شكل(36/4) النافذ بالحائط المثبت



شكل(36/5) نافذ بالحلقة المزدوجة



شكل (36/6) لوح القاعدة للنافذ ذو الحلقة المزدوجة



شكل (36/7) نافذ الجدار المرن

الفصل السابع والثلاثون

الحقن تحت السطح لسوائل المخلفات الخطرة

Subsurface Injection of Liquid Hazardous Wastes



ما سيتم تناوله هو حقن المخلفات الخطرة السائلة تحت السطح خلال آبار حفر عميقة. كلمة عميقة يعني بها العمق المطلوب الوصول إلي طبقة مسامية ذات نفاذية حاملة للمياه المالحة والمحصورة رأسياً بواسطة طبقات غير مسامية نسبياً.

مكان بئر الحقن: (Injection Well Siting)

المتطلبات العامة للموقع المناسب لبئر حقن المخلفات الخطره تشمل:

١. فاصل بيني للحقن الحامل للمياه المالحة بالسمك الكافي والإنتشار والمسامية والنفاذية لقبول مياه الصرف بالمعدل الضروري عند ضغوط حقن آمنه وليست ذات قيمة اقتصادية أعلا من محتواها من الموارد المعدنية أو أى استخدامات أخري.

٢. الطبقات العلوية والسفلية (طبقات الحصر) تكون بالسمك الكافي ومنتشرة وغير نفاذة لاحتواء المخلفات لفترة الحقن.

٣. عدم وجود تشققات وصلات منتشرة أو عدم إنسدادات التي تسمح بهروب مياه الصرف التي يتم حقنها إلي الخزانات الجوفية المجاورة المعلومات عن الجيولوجيا والخواص الهيدرولوجية (حركة المياه) للبيئة تحت السطحية عند موقع بئر الحفر وفي المنطقة المحيطة يعتبر من الأساسيات لتقدير مدي ملائمة الموقع لحقن مياه الصرف والتصميم والإنشاء والاستخدام والرصد لآبار الحقن. في تعريف البيئة الجيولوجية فإنه يتم وصف الصخور السطحية بالنسبة للسمك والنوعية والبناء والخواص الهندسية.

اختبار الموقع لبئر حقن المخلفات الخطره يبدأ عند المستوي الإقليمي ثم يقترب إلي المكان المناسب، وأخيراً يتم التركيز علي المكان المناسب للبئر.

خواص مياه الصرف:

الجدول (٣٧/١) يبين خواص مياه الصرف غير المعالجة التي يجب مراعاتها عند تقدير ملاءمتها للتخلص بالحقن تحت السطحي. الاختبار الأولي لتلك المخلفات يبين بصفة عامة ما إذا كانت هناك حاجة إلي تقييم تفصيلي. أثناء الدراسة التفصيلية تتم محاولة تعريف كل مشاكل التصميم والتشغيل المتعلقة بمياه الصرف وتوفير لذلك متطلبات المعالجة المسبقة لمياه الصرف، وأشكال التصميم وطريقة التشغيل، أنه عادة ليس من الضروري لأغراض الحقن معرفة المكونات الكيماوية الحقيقية لمياه الصرف، حيث الاختبارات الأولية يمكن عملها لتعيين التفاعلية والنشاط والثبات للمخلفات. ولكن تلك المعلومات يتم الحصول عليها ليمكن تقدير الأثر البيئي لحقن السائل.

جدول (٣٧/١) العوامل التي تراعي عند تقييم ملاءمة المخلفات غير المعالجة للتخلص بالحقن العميق

أ- الحجم.

ب- الخواص الكيماوية:

١. الكثافة.
٢. اللزوجة.
٣. درجة الحرارة.
٤. المحتوي من المواد العالقة.
٥. المحتوي من الغازات.

ج- الخواص الكيماوية:

١. المكونات المذابة.
٢. الرقم الهيدروجيني (pH).
٣. الثبات الكيماوي.
٤. التفاعلية–النشاط.

أ- مع مكونات المنظومة.

ب- مع مياه التكوينات الأرضية.

ج- مع المواد المعدنية في التكوينات الأرضية.

٥. السمية.

د. الخواص البيولوجية

الحجم: Volume

أحد أهم الحدود المقيدة في إدارة مياه الصرف بالحقن تحت السطحي هـو الحجـم الذي يمكن حقنه بأمان لطول الفترة الزمنية المطلوبة. هذا لأن معدل المأخذ أو حياة البئر الواحد تكون محدودة بواسطة فترة الحقن، التي لا يمكن تغييرها كثيراً.

المتغير المحدد لمعدل الحقن أو لعمر البئر يمكن أن يكون ضغط الحقن المطلـوب للتخلص من المخلفات المنتجة. ضغط الحقن عامل حاكم حيث أن الضغط الزائد يـسبب التشقق الهيدروليكي واحتمال التلف بطبقة الاحتواء. بالإضافة إلـى أن طاقـة الـضغط لطلمبات حقن البئر، المواسير، القيسون يكون محدوداً.

الضغط الأولي المطلوب لحقن المخلفات بمعدل موصف والمعدل الذي عنده يزداد ضغط الحقن مع الوقت يمكن حسابه في حالة معرفة الخواص الطبيعية للخزان الجـوفي والمخلفات. معدل السحب لآبار حقن المخلفات الخطره المستخدم حالياً (الذى هـو حجـم الحقن السنوي مقسوماً علي الدقائق في العام–أى جالون في الدقيقة) يتراوح من أقل مـن ٦,٣ × ١٠^-٥ مترمكعب/الثانية إلي ما يزيد عن ٤,٤ × ١٠^-٢ متر مكعب/الثانية، (أقل من واحد جالون في الدقيقة إلي ما يزيد عن ٧٠٠ جالون في الدقيقة). المعدل المتوسط لآبـار حقن المخلفات الخطره كان حوالى ٧,٤ × ١٠^-٣ م^٣ /ث (١٢٠ جالون في الدقيقة).

أنواع المخلفات: Waste Types

لقد قدرت وكالة حماية البيئة (EPA) أنه في عام ١٩٨٣ كانت المخلفـات الخطـره التي تم حقنها في الولايات المتحدة في ١٠٨ بئر للحقن هي ٤١,٣ % للكيماويات العضوية ، ٣٦,٣ % للمعادن الثقيلة، ١,٤ % للكيماويات غير العضوية للمخلفات الأخـري ٢١%، ما يزيد عن نصف المخلفات التي تم حقنها كانت غير خطره ولكن بسبب وجود مخلفات خطره فإن إجمالي حجم المخلفات أعتبر أنه خطراً .

التوافقية : Compatibility

عند تحديد مكان وتصميم وتشغيل بئر الحقن يكون من المهـم مراعـاة التوافقيـة للمخلفات التي يتم حقنها مع المكونات الميكانيكية لنظام بئر الحقن، مع ميـاه التكوينـات الطبيعية. فمثلاً، تدفقات الحامض العدواني، عند الحقن بدون تعادل يمكن أن يتفاعل مـع كل المواد الملاصقة مسبباً نتائج غير جيّدة.تكون رواسب أو بلمرات لكيماويـات الحقـن يمكن أن يؤدي إلي الانساء لمسار الحقن. المواد العالقة يمكن أن تسبب مشكلة عند الحقن في الحجر الجيري أو الدولومايت حيث المسام كبيرة ولكن قد تلزم إزالته إلي أقصي حد ممكن عند الحقن في الحجر الرملي حيث الحبيبات دقيقة.

المعالجة السابقة للحقن: Pre injection Treatment

لضمان نجاح عملية التخلص تحت السطحي للمخلفات، فإنه يكون مطلوباً المعالجة المسبقة السطحية قبل الحقن لمياه الصرف. المعالجة يمكن أن تكون مكلفة.

الهدف الرئيسي من المعالجة قبل الحقن هو لاعداد الخواص الطبيعية والكيماوية للمخلفات لتكون متوافقة مع المعدات السطحية وتحت السطحية المستخدمة مع موقع الحقن والمياه المتاحة.

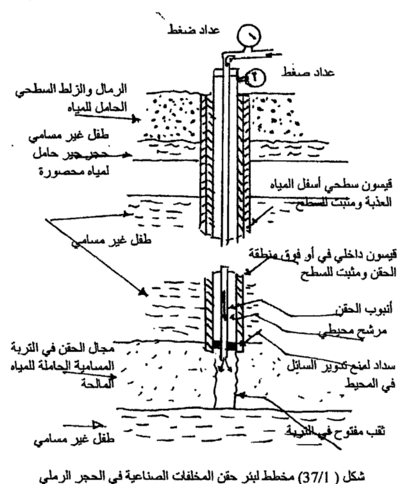
تصميم وإنشاء بئر الحقن:

بعد إقرار صلاحية موقع البئر وملاءمة مياه الصرف للحقن يكون من المناسب عمل برنامج التصميم والإنشاء للبئر. أهم عناصر حماية البئر هو الحماية من التآكل.

القرار الهام في تخطيط البئر هو إختيار طريقة إكتمال ثقب القاع. تستخدم طرق كثيرة لعمل هذا، ولكن عموماً يمكن تصنيفها لطرق مستخدمة لآبار كاملة في تكوينات صامدة والطرق المستخدمة لآبار كاملة في تكوينات غير صامدة. التكوينات الصامدة هي الحجر الجيري، الأولومايت، طبقات الحجر الرملي والذي يظل ثابتاً في ثقب الحفر. معظم التكوينات غير الصامدة هي الرمال والزلط، وتلك يحدث لها هبوطًا سريعًا في ثقب الحفر في حالة عدم تحميلها بما فيه الكفاية. الآبار التي استخدمت في الولايات المتحدة كانت من بين ثلاثة أنواع وهي:

١. الثقب المفتوح في تكوينات صامدة.
٢. الآبار بالمصافي في تربة رملية أو زلطية غير صامدة.
٣. كاملة القيسون والتحشية الأسمنتية حيث القيسون المثقب في التكوينات الصامدة أو غير الصامدة.

معظم آبار حقن مياه الصرف يتم انشائها مع أنبوب حقن داخل القيسون الطويل مع وجود بطانة حشو وتقوية (Packer) بين المواسير والقيسون قرب قاع القيسون شكل (١/٣٧).



شكل (37/1) مخطط لبئر حقن المخلفات الصناعية في الحجر الرملي

بعض الآبار يتم إكمالها بفتحة حلقية عند القاع. الحلقة يتم ملئها بسائل أخف من سائل الصرف والذي يطفو علي المخلفات السائلة، هذا النوع من الآبار يسمي تمام لحام السائل (Fluid Seal Completion).

آبار الرصد: Monitoring Wells

يتم إنشاء ثلاثة أنواع من آبار الرصد أحدهما في منطقة الحقن وواحد في أو فوق منطقة الاحتواء للحصول علي بيانات جيولوجية والثالث للكشف عن تلوث المياه تحت التيار لتدفق المياه الجوفية.

الفصـــل الثامن والثلاثون

الإغلاق والعناية ما بعد الإغلاق للمجمع السطحي للمخلفات الخطره

Hazardous Waste Impoundment Closure And Post Closure Care



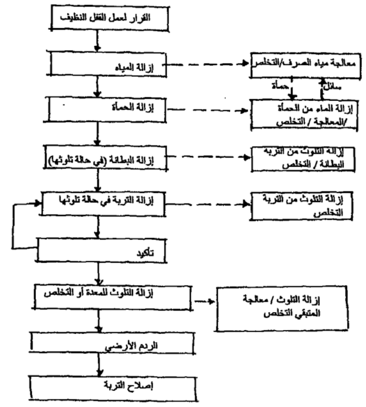
للمجمع السطحي لمخلفات السوائل الذى أستخدم للمخلفات الخطره يجب أن يتم غلقه بطريقة الإغلاق وما بعد الإغلاق. خطة الاغلاق يجب أن توفر مجموعة مـــن الطـــرق اللازم استخدامها للغلق بعد التوقف عن الاستخدام. وقد أعدت وكالة حماية البيئة طريقتين للغلق وهما (١) الغلق النظيف (Clean Closure) الغلق في المكـــان (In Place Closure) أى الغلق بالردم الأرضي. في هذا الفصل سيتم التركيز علي بدائل الغلق وكذلك العناية لمـــا بعد الإغلاق.

الغلق النظيف للمجمع السطحي للمخلفات:

Surface Impoundment Clean Closure

توجد طريقتان للغلق النظيف وهما إزالة الملوثات من كل المتبقي من المخلفـــات، ومكونات الحجز السطحي ،التربة الملوثة تحت السطحية ، وكل الإنـــشاءات والمعـــدات الملوثة بالمخلفات أو بسائل الصرف (Leachate) . المراحل الأساســـية للغلـــق النظيـــف للمجمع السطحي موضح في الشكل (٣٨/١).

شكل (٣٨/١) مراحل الغلق النظيف للجمع السطحي:



شكل (٣٨/١) خطوات الحجز والتخزين السطحي والقفل النظيف

كل نشاط الغلق النظيف يجب تراقب وتوثق بواسطة مهندس متخصص.

أهداف نظافة الملوث:

إعتماد الغلق النظيف يتضمن الإغلاق بما يحقق:

- خفض الحاجة إلي عمليات صيانة تالية.
- التحكم وخفض الحاجة الضرورية لحماية صحة الإنسان وحماية البيئة.
- إحكام الغلق النهائي ضد هروب المخلفات الخطره أو أحد مكوناتها، والصرف، الأمطار الملوثة، أو تحلل المنتجات نحو المياه الجوفية أو المياه السطحية أو إلي الجو.

وهذا يتطلب (١) معرفة الملوثات (٢) معرفة مستويات التركيز للملوثات ذات العلاقة بصحة الإنسان والبيئة.

وهذا يتطلب أخذ العينات والتحاليل للمخلفات.

الغلق في الموقع(الغلق بالردم الأرضي):

In Place Closure (Land Fill Closure)

البديل الآخر هو الغلق في الموقع (أو الغلق بالردم الارضي). بالنسبة للغلق في الموقع فإنه يجب أن يتم أخذ الخطوات التالية:

١. أبعاد السوائل الحرة بإزالة المخلفات السائلة وتجميد المتبقي من المخلفات.
٢. تثبيت كل المخلفات المتبقية إلي طاقة تحميل تكفي لتحمل نظام التغطية النهائي.
٣. وضع الغطاء النهائي.

نظام التغطية النهائي: Final Cover System

معايير حماية البيئة تنص علي أن التجميع السطحي الذي تم غلقه مع المخلفات في مكانه (الغلق بالردم الأرضي) يجب أن تتم تغطيته بغطاء أخير.

هذا الغطاء الأخير يجب أن يتم تصميمه وإنشاؤه لتحقيق:

١. خفض حركة السوائل علي المدي البعيد خلال المجمع المغلق.
٢. الأداء مع أدني متطلبات من الصيانة.
٣. تحسين الصرف وخفض البري للغطاء الأخير.
٤. احتواء الترسيبات وثبات وقوة الغطاء.
٥. إحتواء نظام حجز هيدروليكي بنفاذية أقل من أو تساوي لتلك إما لنظام البطانة أو التربة التحتية السفلي أيهما أدني.

جدول (٣٨/١) مقارنة بين متطلبات الغلق النظيف والغلق في المكان للجمع السطحي للمخلفات الخطره

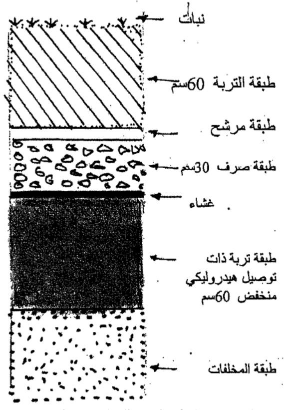
البيان	الغلق النظيف	الغلق في المكان
المخلفات	إزالة كاملة	إزالة السائل، تثبيت المخلفات المتبقية لتحمل الغطاء .
مكونات المخلفات	الإزالة إلي الحد حيث لا يحدث تحويل لصحة الإنسان والبيئة حالياً أو مستقبلاً	تترك في مكانها
الرصد	مطلوب لضمان أن الغلق النظيف تم تحقيقه وليست هناك حاجة إلي الغلق النهائي	مطلوب خلال طول فترة الغلق الأخير
الغطاء النهائي	لا يوجد	غطاء أخير كامل
قيود استخدام الأرضي	لا	نبات ميت مطلوب لاعامة الأنشطة بما لا يثير الملوثات
الغلق النهائي	لا	صيانة الغطاء والملوث خلال فترة الغلق النهائي

الغطاء النهائي ذو الثلاث طبقات شكل (٣٨/٢) يتكون من .

١. طبقة من الغشاء أو التربة ذات توصيل هيدروليكي ضعيف. هذه الطبقة تكون من تربة مدموكة بسمك ٦٠ سم ذات توصيل هيدروليكي ١ × ١٠$^{-٧}$ سم/ث. التربة المدموكة يجب أن تكون ملتصقة مع البطانة من الغشاء الأرضي بسمك لا يقل عن ٠,٥ مليمتر.

٢. طبقة الصرف تتكون مما لا يقل عن ٣٠ سم من طبقة من التربة ذات أدني توصيل هيدروليكي ١ × ١٠$^{-٢}$ سم/ث أو طبقة من مادة مخلقة أرضية ذات نفس الصفات.

٣. طبقة من النباتات العلوية في هذه الطبقة يجب أن تكون النباتات تنمو علي ما لا يقل عن ٦٠ سم من ميل التربة وبميل ٣-٥%.

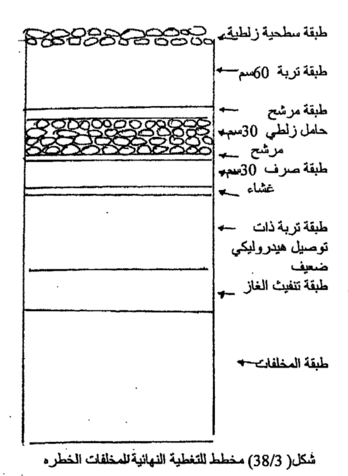


شكل (38/2) الغطاء النهائي للمخلفات الخطره

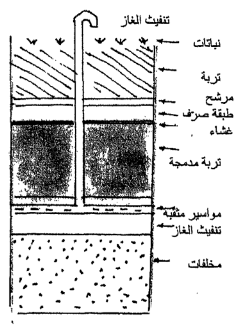
الغطاء الموضح في الشكل (٣٨/٢) هو أدني اقتراح ويمكن تطويره كما في حالة الحاجز الإحيائي (Biotic Barrier) الموضح في الشكل (٣٨/٣).

تصميم الغطاء الأخير يجب كذلك أن يراعي ضغط الغازات التي سيتم توليدها خلال فتحة بقاء المخلفات في مكانها. يجب أن يكون انشاء الغطاء قادراً علي تحمل تلك

الضغوط أو يفضل وجود طبقة التي تمكن الغازات من أن تتصرف بسهولة نحـو الجـو شكل (٣٨/٤).



شكل(38/3) مخطط للتغطية النهائية للمخلفات الخطره



شكل(38/4) مثال لنظام تصريف الغاز المقام في الغطاء الأخير

العناية بالغلق النهائي: Post Closure Care

العناية بالغلق النهائي والصيانة يجب أن يتم تنفيذها لمدة لا تقل عن ٣٠ عاماً. خطة الغلق النهائي والعناية يجب أن تشمل:

١. فترة بداية واكتمال الغلق النهائي.

وصف خطة الرصد. العناصر الحاكمة لتلك الخطة يتم مراجعتها شهرياً (الجدول ٣٨/٢)، الحدود المسموحة ، وخطوات العلاج عند تعدي الحدود.

٢. وصف برنامج الصيانة.

٣. بيان العناصر المسئولة عند الطوارئ.

٤. وصف الاستخدام النهائي للموقع.

في حالة اختيار الغلق في الموقع فإن متطلبات الغلق النهائي يجب أن يتم تنفيذها.

١. صيانة الغطاء النهائي، مع عمل الإصلاحات اللازمة لتصحيح تأثيرات الهبوط، والبري، الاستقرار.

٢. صيانة ورصد نظام رصد المياه الجوفية.

٣. صيانة وتشغيل نظام جمع الصرف ونظام تنفيث الغاز.

٤. منع حدوث التلف للغطاء النهائي بفعل الأمطار والسيول.

الفصـــل التاسع والثلاثون

التخلص فوق سطح الارض

ABove Ground Disposal



مقدمة:

حتي بعد كل التقنيات المتاحة لخفض المخلفات والمعالجات، فإنه سوف تظل الحاجة للتخلص أو التخزين للمواد الصلبة المتبقية لمدة طويلة، تلك المواد المتبقية بما فيها الرماد، الحمأة، الأملاح، التربة الملوثة، المخلفات المنزلية والسوائل المتجمدة تظل فـي حاجـة لوضعها في الردم الأرضي المبطن أسفل سطح الأرض. ولكن لسوء الحـظ حتـي مـع أفضل التقنيات المتاحة، فإن تسرب المياه نحو ذلك الردم الارضي النـاتج عـن تـراكم الصرف الملوث بمكونات خطره. معظم الصرف المتراكم يمكن إزالته بواسطة نظم جمع الصرف خلال ٣٠ عام من الإغلاق النهائي. ولكن الصرف يمكن أن يختـرق البطانـات ويسبب التلوث للمياه الجوفية، لقد ثبت أنه سوف يحدث دائماً تحرك للصرف من المخلفات المدفونة في الأرضي في المساحات الرطبة.

لمنع مكونات المخلفات الخطره من تلويث البيئة المحيطة، فإن المخلفات يجـب أن تتم المحافظة عليها في الحالة الجافة. يمكن عمل ذلك باحتجاز المخلفات فوق الأرضـي وتحت غطاء مانع لنفاذ المياه، أفضل من وضعها تحت سطح الأرض حيث يكـون مـن الصعب وإن لم يكن من المستحيل المحافظة علي استمرار جفاف المخلفـات وإذا أمكـن المحافظة علي جفاف المخلفات المحتجزة عندئذ يمكن حدوث قليل من الصرف مع احتمال تلوث مصادر المياه الجوفية يقل كثيراً.

يوجد اثنين من البدائل فوق الأرض التي يمكن استخدامها وهما:

١. تخزين في سرداب (Vault Syorage).

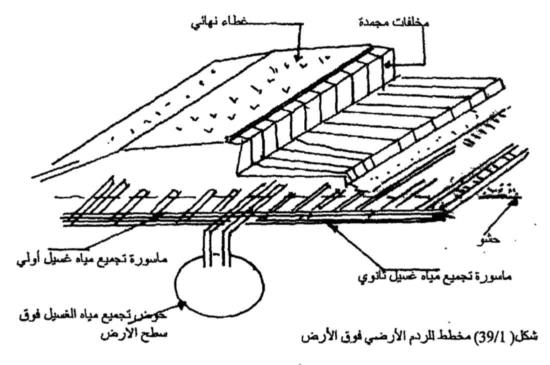
٢. الصرف في مصرف سفلي (Undrained) ، الردم فوق سطح الارض.

أى شئ يتم عمله مع المتبقي من المخلفات الصلبة هي التخزين فقط، حيث يحتمل أن يظل خطره بيئياً لما لا يقل عن مئات السنين. لذلك فإن التخزين في السرداب يمكـن اعتباره أما كتخزين قصير الأجل أو تخزين لمخلفات خاصة تحت ظروف محكمة، بينما الردم الأرضي فوق سطح الأرض يمكن اعتباره تخزين طويل المدي. كلا البدائل يحتاج إلي درجة ما من الصيانة مازالت المخلفات في الحالة الخطره.

بينما اعتبر تخزين السرداب مناسبًا لمدة من ١٠ إلي ٢٠ عام لحين إتاحة بدائل أفضل، إلا أن القيود البيئية وكذلك تكلفة الصيانة العالية تجعل هذا البديل غير مرغوب فيه. لذلك يظل البديل فوق الأرض هو المستخدم للردم فوق الأرض.

الردم الأرضي فوق سطح الأرض: Above Ground Land Fills

المكونات الأساسية للردم الأرضي فوق سطح الأرض موضحة في الشكل (٣٩/١)

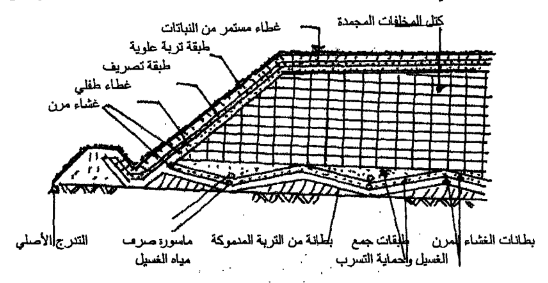


شكل(39/1) مخطط للردم الأرضي فوق الأرض

وهي تتكون من قاعدة مائلة التي يمكن أن تتحمل وزن المخلفات والغطاء.

القاعدة يجب أن تكون مغطاه بنظام بطانة ذو نفاذية ضعيفة لتأخير التسرب الرأسي للملوثات من طبقة الصرف الرقيقة التي يمكن أن تكون موجودة علي البطانة قبل وضع الغطاء وفي فترات حدوث تسربات من الغطاء. نظام البطانة يجب أن يتكون من غشاء مرن علوي وبطانة مركبة سفلية (ساندوتش من الطفلة المدمجة المغطاة بغشاء مرن). نظام صرف مكون من ركام زلطي ثابت ونظام مناسب من أنابيب الجمع يتم وضعه فوق البطانة. تلك الطبقة تعمل كتجميع أولي للصرف وكنظام كشف التسرب. بالإضافة، توجد طبقة مشابهة بين البطانات العليا والسفلي لتعمل كذلك كنظام ثاني لجمع الصرف ونظام كشف التسرب للبطانة شكل (٣٩/٢). نظم جمع الصرف يجب أن يتم تصميمه بحيث يتم الصرف بحرية بالجاذبية وبحيث أن الصرف يخرج من الردم الأرضي فوق سطح

الأرض علي جانب أسفل الإنحدار. كما هو موضح في الشكل (٣٩/٢) ، التصميم المثالي هو بانشاء القاعدة في شكل سن الغشاء بحيث أن الصرف من أجزاء مختلفة يمكن عزله.



شكل (39/2) طبقات تجميع الغسيل الأولي والثاني

المنشأ بهذا الشكل يقلل حجم الوجه المستخدم وبذا تقل كمية الترسيبات التي تساهم في الصرف الملوث. هذا يسمح كذلك بإنشاء غشاء مرن للبطانات ذات تطابق والذي يقلل الفواصل لمنع التسرب. الميزه الإضافية للأجزاء المعزولة لتظم الصرف هي أنه في حالة تسرب من الغطاء في وقت ما في المستقبل فإن نظام الصرف سوف يقوم بإظهار أى جزء من الغطاء يحدث به تسرب.

يجب كذلك تدبير جمع والتخلص من الصرف. ومع التصميم والتشغيل الجيد سيكون من الممكن فإنه يمكن المحافظة علي كمية الصرف الناتج خلال الملء إلي أدناه، وإذا لم يحدث تسرب من الغطاء ، فإن إنتاج الصرف سوف يتوقف في الحال بعد الإغلاق.

طبقاً لطبيعة المخلفات/ وتحديداً وجود السميات والمكونات المتحركة، قد يكون مطلوب إنشاء طبقات ادمصاص فوق نظام جمع الصرف لإزالة المكونات غير المرغوبة والتي تتسرب من المخلفات الصلبة. طبقة من الركام الكالسيومي يمكن استخدامها لترسيب المعادن الثقيلة، بينما طبقة من اللجنين أو الكربون المنشط يمكن أن تقوم بامتصاص المواد العضوية المتحركة.

المثالي: المخلفات التي يتم وضعها في المنشأ يجب أن تكون مدمجة في الرفع أثناء الوضع لتوفير القوة المطلوبة اللازمة للتحمل الطبيعي للغطاء. المهمة الأولي للغطاء هي لمنع دخول المياه إلي المخلفات. الغطاء المثالي يتكون من الآتي:

١. طبقة جمع الغازات.

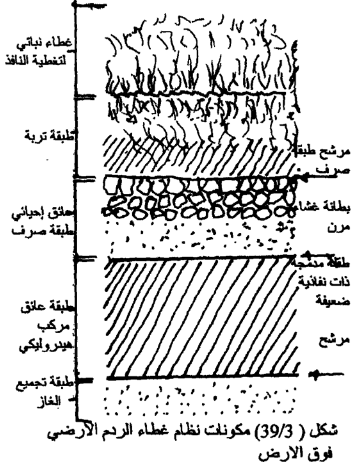
٢. حاجز هيدروليكي مركب يشمل طفلة مدمجة وبطانة من غشاء مرن.

٣. حاجز بيولوجي وطبقة صرف.

٤. طبقة عليا من التربة.

٥. غطاء مستمر من النباتات.

مكونات مثل هذا النظام موضحة في الشكل (٣٩/٣).



شكل (39/3) مكونات نظام غطاء الردم الأرضي فوق الارض

توالي الطبقات والسمك يتوقف علي الحمل الهيدرولوجي الذى يجب أن يتم انعكاسه. يجب الحرص الشديد نحو التصميم والانشاء للغطاء، حيث أن ذلك هو المكون الأكثر حساسية نحو تحديد إنتاج الصرف.

عند إنشاء الردم الأرضي فوق سطح الأرض، فإنه يلزم الإهتمام نحو توفير إحكام تسرب المياه حول كل الاختراقات خلال إما البطانة السفلي أو الغطاء. كذلك يكون من

المهم توفير التجميع المناسب للغاز ونظام الإزالة لمنع حدوث ضغوط للغاز خلال الـردم الأرضي، والتي يمكن أن تؤدي إلي تلف الطبقة.

مميزات الردم الأرضي فوق سطح الأرض:

توجد فوائد عديدة نحو استخدام الردم الأرضـي فـوق سـطح الأرض لاحتـواء المخلفات الصلبة الخطره. ربما أن تكون أكبر ميزه مقارنة بالردم التقليدي تحت سـطح الأرض في أن الصرف يتم إزالته في الحال من خلال الصرف بالجاذبية، بذا عدم وجود القوة الدافعة نحو تحرك الملوثات وبذا خفض احتمال تلوث المياه الجوفية. إذا حدث بعد القفل حدوث تلف في الغطاء نتيجة عيوب في التصميم أو الإنشاء أو عبث الحيوانـات ، فإن ظهور الصرف سوف يعطي اشارة نحو الحاجة إلي صيانة الغطاء. لذلك، فإن النظام الأولي لجمع الصرف يعمل كنظام للعمل المستمر نحو كشف التسرب للغطاء. اسـتمرار استخدامه سوف يجمع ويزيل الصرف، ويقلل إمكانية حركة الملوثات نحو المياه الجوفية، لحين عمل الاصلاحات للغطاء.

الردم الأرضي فوق سطح الأرض مناسباً نحو احتواء غـازات الـردم الأرضـي المنتجة والمساعدة في جمعها، لذلك يتم إبعاد حدوث احتمال تحرك الغاز تحـت الأرض إلي المنشآت المجاورة.

توجد أسباب عديدة جيدة نحو عزل مختلف المخلفات في خلال منفصلة فـي تلـك الإنشاءات. أولاً، يعمل ذلك مكون من السهل اختبار طبقة مناسبة لحجـز أى مكونـات متحركة. المنشآت فوق سطح الأرض مناسبة للمساحات حيث خط المياه الجوفية مرتفع.

الفصل الاربعون

تلوث الهواء من مرافق التخلص الأرضي

Air Pollution From Land Disposal Facilities



في حالة مشاكل المياه الجوفية التى تستغرق بعض الوقت لتحدث وتظهر ، ولكن تلوث الهواء له تأثير فوري ومباشر، كذلك، إحكام وتقدير تلوث الهواء من انبعاثات هواء الردم الأرضي يكون صعباً لأن انبعاثات الهواء تتأثر كثيراً بالمناخ، الجو، والعديد من التصميمات. أمثلة لمصادر انبعاث الهواء عند مرافق التخلص الأرضي هي الجمع والحجز السطحي (خزان أو سد)، الردم الأرضي، عمليات المعالجة الأرضية ، والحفظ في الخزانات والأوعية. أنه ليس من غير العادي لنظم معالجة الصرف والمياه الجوفية لتكون مصادر انبعاث هواء نفسها. تلك العمليات للمعالجة، التخزين، والتخلص يمكن أن تكون مصادر لكل من الجسيمات والمركبات العضوية المتطايرة.

قيود إنبعاث الهواء لمرافق التخلص يجب أن تحقق شيئين:

١. حماية مرفق التخلص والعمالة والجوار.

٢. منع التلوث لنوعية الهواء الإقليمية.

تلك المتطلبات تعلن عن تأثيرين وهما الحاد والمزمن بفعل انبعاث الهواء في البيئة. كقاعدة عامة كلما زادت المساحة المعرضة للمخلفات كلما زاد الانبعاث. انبعاثات كلا من المواد العضوية المتطايرة والجسيمات يتوقف علي الريح لحمل الملوث بعيداً عن الموقع أو لخلق قوة تشتت وانتشار. لذلك فإن معظم مصادر الانبعاثات عند مرافق التخلص الأرضي هي:

- الحجز والجمع السطحي (الخزانات).
- الردم الأرضي.
- المعالجة الأرضية.
- الحفظ في الخزانات والأوعية.
- نظم المعالجة.

الحجز والجمع السطحي، الردم الأرضي المفتوح، ومواقع المعالجة الأرضية يمكن أن يكون لها معدل انبعاثات كبيرة نظراً لأن لها مساحة سطحية كبيرة للمخلفات. الردم الأرضي المغلق، التخزين في الخزانات والأوعية ونظم المعالجة مثل التجريد الهوائي (Air Stripping) لهم معدل انبعاث منخفضة لأن المخلفات ليست معرضة للهواء.

عمليات التخلص تلك سوف يتم مناقشتها.

١.الحجز والجمع السطحي : (Surface Impoundements)

يستخدم الحجز والجمع السطحي في مرافق التخلص الأرضي لمعالجة، تخزين التخلص من المخلفات الخطره السائلة. يمكن تعريف الحجز والجمع السطحي بأنه الحفر، البرك، البحيرات الضحلة، الخزانات ذات السطح المعرض للهواء الجوي، نظم معالجة مياه الصرف. وأى وحدة التي تحتوي وتحتفظ بالمخلفات السائلة وسطح السائل يكون معرضاً للجو، تلك الوحدات تعمل عموماً بأحد أسلوبين وهما الساكن والمهوي. الخزانات الساكنة تستخدم في عمليات التسوية (Equalization)، الترويق، الترسيب، التخزين، المعالجة البيولوجية والتخلص. الخزانات أو الأوعية المهواه تستخدم للتبخير الشمسي ولكن تستخدم أساساً في المعالجة البيولوجية.

الخزانات والأوعية المكشوفة السطحية هي مصادر للمركبات العضوية المتطايرة والجسيمات خلال العديد من مجالات عملها.

آلية التبخر للكيماويات العضوية المتطايرة من سطح التخزين المكشوف معروفة جيداً ولكن الانبعاثات ليس من السهل تقديرها، تتوقف انبعاثات المركبات العضوية المتطايرة علي ما هي الآلية لمصير المكونات الخطره في التخزين السطحي. المصائر الثلاثة الممكنة للمركبات العضوية المتطايرة التي لا يتم صرفها من سطح الحجز السطحي هي التبخر، التحلل البيولوجي او الكيماوي ، والإدمصاص. ثم تعيين أربع طرق لإحكام وتحديد انبعاثات الكيماويات العضوية المتطايرة من أسطح الخزانات المكشوفة السطحية وهي:

١. المعالجة المسبقة.
٢. عمليات التصميم والتشغيل.
٣. التحكم في الموقع.
٤. تقنيات المعالجة اللاحقة.

إحكام المعالجة المسبقة يشمل إجراءات إدارية (مثل، إعلان عن المخلفات) وإجراءات فنية (مثل إزالة الكيماويات العضوية المتطايرة من المخلفات مثل وضع المخلفات في التخزين السطحي (التجريد الهوائي والتقطير). ومن الممكن خفض الانبعاثات بتقليل المساحة السطحية للسائل ، بخفض درجة حرارة تدفقات السائل، بإنشاء مواسير ملء مغمورة، بخفض عمليات النظافة وكشط القاع. في التحكم في الموقع توجد أغطية وموانع البخر لمنع التبخر للمخلفات، ذلك التحكم يمكن أن يتداخل مع تشغيل مرفق الحجز السطحي وخاصة مع المعالجة البيولوجية.

إحكام الانبعاثات اللاحقة تتضمن جمع الانبعاثات بواسطة غطاء ، يليه معالجة تلك الانبعاثات.

الردم الأرضي: Land Fills

الردم الأرضي هو نظام للحجز الكامل للمخلفات الخطره التي تم التخلص النهائي منها. الردم الأرضي يتم تقسيمه إلي مساحات منفصلة تسمي خلايا، التي تستخدم لعزل طبقات من المخلفات التي ليست متوافقة. المخلفات توضع في خلية إما في برميل أو في شكل شحنة غير معبأة. بعد ملء الخلية بالمخلفات إلي ارتفاع حوالي ٦ قدم (١,٨ متر) ، فإنه تتم تغطية المخلفات أو البراميل بطبقة من التربة بسمك حوالى واحد قدم (٠,٣ متر). طبقة المخلفات هذه تسمي رفعة (Lift)، ويتم بناء رافعة أخري علي سطح الرافعة التي تم اكتمالها. عند امتلاء كل الخلايا ولا يمكن عمل رافعات أخري، فإنه يتم قفل الردم الأرضي بواسطة الغطاء النهائي.

الردم الأرضي هي من مصادر الكيماويات العضوية المتطايرة وكذلك انبعاثات الجسيمات خلال مجالات نشاطها.

مع اعتبار تعقيدات الردم الأرضي، فإن الانبعاثات يمكن إحكامها بسهولة، الردم الأرضي للمخلفات المنزلية تمت دراسة حيث تم حل تجميع غاز الميثان المنبعث من الردم الأرضي، وهذه التقنية تنطبق كذلك علي غاز الردم الأرضي للمخلفات الخطرة. يستخدم كلا من نظم الإحكام النشطة وتلك غير النشطة، النظم النشطة تستخدم تنفيثات غاز (Gas Vents) وآبار بطلمبات تفريغ لجمع غاز الردم الأرضي للمعالجة. النظام الغير نشط يستخدم حواجز البخار ونظم الجمع التي تعمل علي التسرب والضغط الطبيعي.

المعالجة الارضية: Land Treatment

المعالجة الأرضية أو الزراعة الأرضية (Land Farming) هو نشر المخلفات الخطره علي التربة، مع العمليات الطبيعية التي تسمح بحت التربة (Degrade) ومنع تحرك المكونات الخطره. الطبيعي هو أن المخلفات يتم إما استخدامها السطحي أو حقنها تحت السطح. خليط التربة والمخلفات يتم عندئذ حرثه وريه بالماء عند فترات منتظمة لتعزيز وتنشيط الأداء البيولوجي معدلات وفترات استخدام المخلفات تختلف طبقاً لحالة التربة والمناخ. لأن التحلل البيولوجي هو الهدف من المعالجة الأرضية فإن معظم المخلفات العضوية يتم التخلص منها بتلك الطريقة.

كلا من الجسيمات وانبعاثات الغاز يكون ممكناً من عمليات المعالجة الارضية، انبعاث الجسيمات يمكن أن يكون بسبب حك الرياح للتربة الملوثة، الانبعاثات الغازية من تبخر المركبات العضوية المتطايرة.

إنبعاثات الهواء من المعالجة الأرضية يمكن أن تكون محدودة أساساً بفعل الأداء الجيد، يمكن احكام الجسيمات بالاستخدام المنتظم للمياه والحرث لاستمرار قوام التربة الغنية. أسوار الرياح وأشكال مقاومة الجسيمات الأخري يمكن أن تعمل طالما أن السطح غير مغطي ويمكن حرثه. الحقن تحت السطحي قد يقلل من انبعاثات الكيماويات العضوية المتطايرة بمنع صعود الملوثات السائلة علي سطح التربة، والسماح بالخلط الجيد مع التربة. مع الخلط الجيد للتربة مع المخلفات كلما زاد احتمال التحلل البيولوجي للمخلفات قبل تطاير مكونات المخلفات.

التخزين في أحواض وأوعية: Drum and Tank Storage

تستخدم الأوعية والبراميل والخزانات لتخزين المخلفات الخطره. البراميل يمكن أن تحتوي أى مخلفات، وقد تستخدم في التخزين والتخلص أو كليهما.

الخزانات الثابتة عادة تكون محدودة لتخزين السوائل. كل أوعية التخزين تلك هي أساساً نظم مغلقة ولكن الانبعاثات الغازية تكون ممكنة طبقاً لطبيعة عمل المرفق.

مساحات تخزين البراميل هي مصادر لانبعاثات الكيماويات العضوية المتطايرة في حالة عدم الغلق الجيد لها، حيث يحدث ذلك عند التحميل والتنزيل ومن البراميل التي بها تسرب. البراميل المفتوحة للملء والتفريغ يجب عدم تركها مفتوحة في حالة عدم تداولها في الحال.

خزانات الحفظ تحتوي المخلفات السائلة لحين التخلص منها أو معالجتها أو تدويرها. خزانات حفظ المخلفات الخطره تشبه لتلك الأنواع المستخدمة في حفظ السوائل البترولية (مثال، السقف الثابت، السقف الطافي، الضغط بنفس مواد الانشاء ، وإحكام البخار).

الباب السابع 7

تقنيات الإصلاح

الفصل الحادي والاربعون

الإزالة النباتية للملوثات

Phytoremediation



١. مقدمة :

الإزالة النباتية للملوثات هي مجموعة من التقنيات التي تنظف المواقع الملوثة باستخدام النباتات، النباتات يمكن أن تعالج الملوثات بفعل الإنسان من خلال عدة آليات. بعض النباتات تدمر الملوثات العضوية وذلك بتحلل تلك الملوثات مباشرة. بعض النباتات تساعد في التحلل بطريقة غير مباشرة وذلك بحمل ودعم التجمعات البكتيرية. نباتات أخري تأخذ الملوثات غير العضوية من التربة أو الماء وتركزها في أنسجة أو جذور النبات. باستخدام مختلف النباتات فإنه يمكن إزالة الملوثات في شكل تقنيات إحتواء تدمير، الاستخلاص. ولقد استخدمت تلك التقنيات لمعالجة المخلفات الخطره في التربة، المياه السطحية، المياه الجوفية، في الترسيبات. وتقدر تكلفة الإزالة النباتية للملوثات بأنها تقل عن المعالجات الطبيعية، الكيماوية، الحرارية بما يتراوح ما بين أقل من ٢٠ % حتي ٥٠%.

٢. القابلية للتطبيق:

تستخدم العديد من النباتات لإصلاح ومعالجة العديد من الملوثات، حشائش البراري (Prairie Grasses) تم دراستها لخفض تركيزات الهيدروكربونات الأروماتية (Polyaromatic Hydrocarbons) . لقد أظهرت أشجار خشب الحور (Poplar Trees) خفض الزائد من الأسمدة الكيماوية المبيدات الحشرية، مبيدات الحشائش من النباتات التي تنمو علي تدفقات الأمطار. أشجار خشب القطن استخدمت لمعالجة (TCE) من المياه الجوفية، لقد أظهرت بعض النباتات أن تقوم بتحليل مركبات الفينول المكلورة (PCB'S). نبات حشائش الشيلم (Ryegrass) أظهر أنه يقوم باختزال مركبات (Pentachlorophene-PCP)، Creosote من موقع حفظ الأخشاب. تم دراسة العديد من الحشائش والنباتات الحقلية لقياس تأثيرها علي تلوث التربة بالمواد البترولية. الخردل الهندي (Indion Mustard) يمكنه استخلاص المعادن الثقيلة مثل الرصاص والكروم، كما أظهرت نباتات عباد الشمس إمكانية تركيز اليورانيوم في جذورها.

يمكن استخدام الأرض الرطبة كعملية إزالة نباتية للملوثات، الأراضي الرطبة التي تنمو بها نباتات الغاب (Reeds) وذيل القطة (Cattails) تستخدم لمنع الصرف الحامضي من

المناجم لتلويث المجاري المائية. نباتات الأرض الرطبة الاخري مثل نبات التيل (Duck Weed) ثم دراسته أيضاً نحو قدرته علي تحلل التراي نيتروتولوين (TNT) وكذلك نواتج تحلله.

الإزالة النباتية للملوثات يبدو أنها مناسبة للنظافة علي مساحة كبيرة، وحيث الملوثات تكون بتركيزات بين المنخفضة والمتوسطة. إذا كان تركيز الملوثات عالي جداً تظهر سمية للنبات مع ضعف نموه، جذور النبات يجب أن تكون ملتصقة طبيعياً أو أن تكون قريبة جداً من الملوث المستهدف، بحيث أن يكون الغرض اللازم نظافته في مجال نمو الجذور.

الجدول الآتي للنباتات المستخدمة في المعالجة وعمق جذورها المؤثرة.

النبات	الخردل الهندي	الحشائش	خشب الحور
عمق الجذر	حتي ١٨ بوصة	حتي ٤٨ بوصة	حتي ١٥ قدم
المستهدف	معادن	مواد عضوية	معادن، مواد عضوية مذيبات مكلورة

آليات الإزالة النباتية للملوثات:

يوجد العديد من الآليات المستخدمة لمختلف أنواع الإزالة النباتية للملوثات حيث بعض النباتات قد تستخدم أكثر من آلية واحدة، إما في نفس الوقت أو بالتتالي. الآليات التي تستخدمها مختلف النباتات لإزالة الملوثات يمكن تقسيمها إلي أربعة أنواع رئيسية:

- التحلل البيولوجي الجذري المعزز (Enhanced Rhizosphere Biodegradation)
- التحلل النباتي Phytode Gradation
- التراكم Accumulation
- تأثيرات طبيعية Physical Effects

١. التحلل البيولوجي الجذري المعزز:

هو سلسلة من التأثيرات للنبات علي الكائنات الميكروبية في المجال الجذري، المساحة المباشرة المحيطة بالجذر. يوجد بعض التعايش والتكافل الذي يحدث بين النبات والكائنات الحية الدقيقة المحيطة به. التجمعات الميكروبية ثبت أنها أعلا بالضعف في تربة منطقة الجذور مقارنة بالتربة المجاورة الخالية من النباتات. العوامل الحدية لنمو معظم الكائنات الميكروبية تشمل الأكسجين، مواد الغذاء والماء- جذور كثير من النباتات توفر تلك المتطلبات لمنطقة الميكروبات كمنتج ثانوي للنمو الطبيعي للنبات مع اختراق الجذور للتربة، تحدث تهوية حيث تعمل الجذور علي تفكك التربة، وكذلك تحدث تهوية عند

إطلاق الجذور للأكسجين كجزء من عملية التنفس الطبيعي للنبات. طبقاً للتغيرات الطبيعية التي تحدث للنبات، حيث تموت أجزاء من الجذور مع التغيرات الموسمية للمياه ودرجة الحرارة. تلك الجذور التي ماتت تصبح غذاءً للتجمعات البكتيرية عند الجذور. تلك المواد الغذائية يمكن أن تعمل علي استمرار الكائنات البكتيرية التي تعمل علي تحلل الملوثات كجزء من عمليات الأيض (Metabolism). كذلك النباتات تعزز التجمعات البكتيرية وذلك بسحب المياه إلي قرب منطقة سطح الجذور، الاوراق الساقطة والجذور الميتة تضيف إلي المحتوي من المادة العضوية للتربة، والذى يضيف إلي قدرة التربة علي الاحتفاظ بالمياه.

٢. التحلل النباتي:

التحلل النباتي هو عملية النبات نفسه لتحلل التلوث. هذا يمكن أن يحدث كعملية أيض للملوث خلال النبات أو بنقل أو تحويله إلي الشكل الأقل سمية خلال النضح والارتشاح. العديد من النباتات ينتج العديد من الأنزيمات، الكثير منها مفيد في تدمير الملوثات. فقد وجدت الأنزيمات (Peroxidose, Dehalogenase, Nitroreductase) وأنواع أخري أنه يتم ارتشاحها ونضحها بواسطة بعض النباتات. تلك الأنزيمات يمكنها إما أن تزيل السمية من الملوث أو لتجعله معرض للاستهلاك الميكروبي.

٣. التراكم:

التراكم للملوثات غير العضوية يمكن أن يحدث نتيجة لنشاط النبات وتوجد النباتات التي تمتص وتحتفظ بكميات من المعادن الثقيلة. تنحية وحجز الأيونات بالاتحاد معها في مركبات ذوابة (Sequestration) هي عملية الثبات وعدم التنقل للملوثات. جزيئات اللجنين يمكنها ربط بعض الملوثات. لقد أظهرت بعض الأبحاث أن أشجار خشب الحور (Poplar Trees) يمكنها أن تأخذ المعادن في الجذور بين خلايا الجذر، وذلك يزيد من مستويات السمية للنبات. عباد الشمس الذى ينمو علي رصيف عائم في أوكرانيا وجد أن به تراكمات لكميات كبيرة من اليورانيوم في خلايا جذورها.

٤. التأثيرات الطبيعية:

سيتم تناول بعض الأمثلة:

١. كتلة المياه الجوفية الحاملة لمذيب يمكن أن تتم مقاطعتها مع حامل للجذور الذي يقوم بضخ الماء وتجريد المواد المتطايرة وتجفيف المياه الجوفية. اعتبارات التصميم لمثل هذا النظام هي معرفة حركة المياه الجوفية للموقع لتعيين حجم المياه الجوفية اللازم معالجته، وتعيين الثبات المناسب للمناخ والتربة. أشجار خشب الحور وأشجار القطن يمكن لجذورها أن تصل إلي ٨ قدم في العام الأول من

النمو، مختلف الأشجار القطن يمكن لجذورها أن تصل إلي ٨ قدم في العام الأول من النمو. مختلف الأشجار تحتاج إلي فواصل معينة لتأكيد أن الجذور تكون مانع أسفل السطح. الصفوف المتداخلة العمودية علي تدفق المياه الجوفية يمكنها تعظيم الالتصاق بين الجذور والخزان. الشجرة الناضجة تستخدم ما لا يقل عن ١٠٠ جالون من الماء في اليوم خلال ثلاثة أشهر الصيف في العام، ٥٠ جالون خلال أربعة أشهر من الربيع، الأشجار تصبح ثابته في جزء من العام. بينما المياه الجوفية تستمر في التدفق طبقاً لمصدر التغذية.

٢. الاستخلاص النباتي للمعدن الثقيل من التربة يشمل اعتبارات خاصة بالزراعة مثل أي محصور حقلي، مع طرق خاصة لتحرك المعادن لتكون متاحة للنباتات، زائد إجراءات تأمين أداء الاصلاح. لقد أظهرت النباتات أنها تقوم بتركيز المعادن بمعدلات أجزاء في المائة، عند الحالة التي تصبح عندها تلك العملية إقتصادية لإستعادة المعدن لإعادة الاستخدام. يتم إعداد الموقع للزراعة وذلك بالحرث وإضافة المتطلبات طبقاً لنمو الحاصلات الغذائية للاستهلاك. بعد ثبات المحصول يمكن إضافة الكيماويات ليصبح المعدن متاحًا ليأخذه البنات. بمجرد أن يتم سحب المعدن بواسطة النبات في الأوراق والسيقان، فإنه يتم حصاد المحصول وتجفيفه وتحليله لتعيين التخلص. الردم الأرضي، الردم الأرضي الكيماوي المؤمن، أو التدوير. الاستخلاص النباتي يترك التربة النظيفة في مكانها . قد يلزم العديد من الحاصلات لخفض تركيز تلوث التربة إلي مستويات مقبولة.

٣. المخلوقات العضوية في التربة غير المذابة في الماء أو المتطايرة تميل إلي عدم التحلل البيولوجي في الموقع. بعض أنواع الحشائش (Perennial) ونباتات أخري التي تكون كتل ضخمة من الجذور يبدو أنها تتعامل مع تلك المركبات خلال تعزيز التجمعات البكتيرية حول الجذور وذلك بإنتاج أنزيمات التي تجعل الملوث أكثر قابلية للتحلل البيولوجي ويأخذ بعض الملوثات إلي الجذور، السيقان، الأوراق من أجل الأيض.

من المهم عمل الدراسات الأولية لتقدير القابلية للمعالجة لتعيين ما إذا كانت التربة سوف تتحمل نمو النبات وما هي أفضل الأنواع من النباتات التي تحقق أفضل تحلل للمركبات المستهدفة. بمجرد تعيين تلك الاعتبارات فإن النباتات يمكن أن تنمو لسنين عديدة، مع عمل التحلل للمركبات بالإضافة إلي توفير غطاء نباتي للموقع.

الفصـــل الثاني والاربعون

الترشيح البيولوجي

Biofilteration



١. مقدمة:

الترشيح البيولوجي هو تقنية حديثة لإزالة ملوثات الهواء، حيث تدفقات الغاز الملوث تمر خلال وسط بيولوجي نشط. الكائنات الدقيقة الملتصقة بالوسط تعمل علي تحلل المواد في الغاز الخارج، خفض التركيزات إلي ما يزيد عن ٩٠%. تلك التقنية تم استخدامها بنجاح في مجال التخلص من رائحة مياه الصرف لعدد من السنين. حالياً يحاول المهندسون هذا المفهوم مع عدد من ملوثات الغاز المختلفة وحققت نجاحات مقبولة.

التكلفة المنخفضة للتشغيل والصيانة تعود إلي متطلبات الطاقة المنخفضة لتشغيل النافخات الضرورية واستبدال الوسط الترشيحي تعتمد علي نوع وحمل الملوث في تدفق الغاز.

وكذلك فإن الترشيح البيولوجي يعتبر تكنولوجيا طريقة نظيفة لإزالة الملوثات والذى يعني أنها تقلل الانبعاثات العضوية (وبعض من غير العضوية) إلي الماء، ثاني أكسيد الكربون، والاملاح بدلاً من انتقال الملوثات من الوسط الغازي إلي المجال السائل (مثال في حالة التجريد Scrubbing). وهذا يبعد الحاجة إلي المعالجة التالية والتخلص من الملوثات المزالة في الردم الأرضي أو كمخلفات خطره، لذلك يمكن خفض التكلفة. طالما أن تدفق الغاز الملوث لا يترك خلفه مركباً ساماً في الوسط الترشيحي، عندئذ فإن الوسط يكون ببساطة مخلفات صلبة قابلة للتحلل البيولوجي بمشاكل تخلص قليلة أو بدون مشاكل تخلص.

في أوروبا أدت تقنيات الترشيح البيولوجي من الاستخدام المحدود لمقاومة الرائحة إلي الاستخدام في معالجة المركبات العضوية المتطايرة، كبريتيد الهيدروجين، الأمونيا، المركبات غير العضوية المتطايرة الجدول (٤٢/١) يبين الغازات القابلة للتحلل البيولوجي.

جدول (٤٢/١) الغازات القابلة للتحلل البيولوجي

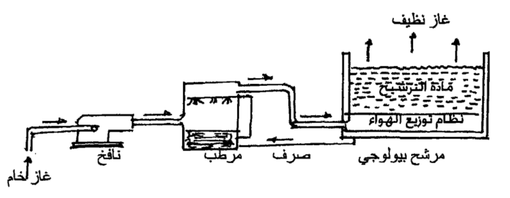
الكيماويات العضوية المتطايرة سريعة التحلل	المركبات غير العضوية المتطايرة سريعة النشاط	المركبات العضوية المتطايرة بطيئة التحلل	المركبات العضوية المتطايرة بطيئة التحلل جداً
الكحولات	H_2S	هيدروكربون	الهيدروكربون
الألدهايدز	NO_x(Not N_2O)	فينولات	المهلجن
الكيتونز	SO_2	ميثيلين كلورايد	Poly Aromatic
الإيثرز	PH_3		Hydro Carbons
الأيسترز	SiH_4		CS_2
الأحماض العضوية	NH_3		
الأمينات			

وصف العملية:

الترشيح البيولوجي استخدام عملية التحلل الطبيعي التي تحدث بفعل تكسير الكائنات الحية الصغيرة للمواد العضوية (وبعض المواد غير العضوية) إلي ثاني أكسيد الكربون، الماء، كتلة بيولوجية ميكروبية. بالإضافة إلـي أكسدة مركبات الكبريت المختزلة والمركبات العضوية المكلورة تنتج أحماضًا غير عضوية. في المرشحات البيولوجية تنمو الكائنات الحية الدقيقة علي مادة الوسط الطبيعي، بما فيها التربة، المخلفات المنزلية المركبة، نشارة الخشب، الأخشاب، أو مجموع أى من تلك المواد.

خليط الوسط هذا يعزز أحياناً بمادة مخلقة متضمنة الكربون المنشط (لامتصاص مواد سامة معينة) والبولي استيرين الذى يوفر ثبات إنشائي وزيادة حجمية لخفض الهبوط في الضغط بزيادة المسامية لطبقة الوسط. تأثير تلك الزيادة في المسامية يمكن أن يسمح للغازات بالتدفق بحرية أكبر، بما يوفر الظروف البيئية الملائمة للنمو البيولوجي وخفض الطاقة اللازمة لدفع الغاز خلال النظام، بذا خفض تكاليف التشغيل.

عموماً المرشح البيولوجي يتكون من أربعة أجزاء رئيسية نظام النقل والتسرب لتدفق الغاز الملوث، المرطب لتشبع الغاز الخارج، طبقة من مادة ترشيح (بسمك واحد متر) ومنشأ تحميل لمادة الترشيح شكل (٤٢/١).



شكل (42/1) مخطط لنظام المرشح البيولوجي بالطبقة الواحدة المفتوحة

توجد متغيرات حول تلك المكونات الأساسية. بعض النظم تكون مفتوحة للجو، وأخري تكون مقفلة والتنفيث إلي الخارج، كل نظام يعتمد علي الاستخدام، الظروف المناخية ومتطلبات الازالة.

متغيرات أخري في صلب التقنية تشمل عمليات المعالجة المسبقة مثل المبادلات الحرارية لتبريد الغازات الخارجة، مرشحات للجسيمات لمنع الانسداد، إزالة المركبات التي تعيق التحلل البيولوجي ... إلخ

نظم الترشيح البيولوجي تعمل طبقاً للطريقة الآتية:

تم نفخ الغاز الخام إلي غرفة المرطب، حيث يتم تشبع الغاز إلي نسبة رطوبة من ٩٥ – ٩٩ %. يتم عندئذٍ مرور الهواء – الغاز في قناه نحو نظام التوزيع تحت طبقة الترشيح، حيث يتسرب خلال الوسط الترشيحي. الكائنات الدقيقة تعيش في طبقة رقيقة من الرطوبة تسمي الطبقة البيولوجية (Biofilm) علي المساحة السطحية لحبيبات الوسط الترشيحي.

الغازات الملوثة يتم امتصاصها علي الطبقة البيولوجية (Bioflim) ، حيث تؤكسد الكائنات الحية الدقيقة وتحلل الملوثات. عملية التحلل البيولوجي تحدث فقط في الطبقة البيولوجية ، ولا يتم انتقال الملوثات باستمرار إلي مادة المرشح. تأثير الإزالة للملوث تعتمد علي زمن المكوث للملوثات، معدل تدفق الغاز، مكونات تدفق المخلفات، معدل التحلل البيولوجي. عند البداية الأولية لنظام الترشيح البيولوجي، فإنه توجد فترة تأقلم للطبقة في هذا المجال تكون الكائنات الحية الدقيقة تأقلمت مع تدفق الغاز الملوث للاستخدام كطبقة سفلية. خلال فترة التأقلم هذه معدل التفاعل الحجمي يزداد بشدة حتي الوصول إلي حالة الاستقرار. تحت حالة الاستقرار عندما تكون الكائنات الدقيقة التى تقوم

بالتحلل هي السائدة، والكائنات الأخري تكون قد ماتت أو إلي تركيزات منخفضة. الزمن اللازم للوصول إلي حالة الاستقرار حيث تكون كفاءة الإزالة عند أقصاها يتوقف علي مكونات الغاز ونوع المركبات المعالجة. هذا الوقت يختلف ما بين القليل من الساعات للمركبات سهلة التحلل إلي أسبوعين للمركبات الأكثر صعوبة.

معايير عملية التشغيل:

عند بناء نظام الترشيح البيولوجي الذى يحقق كفاءة الإزالة المطلوبة للمركبات الكيماوية المستهدفة وتحقيق المتطلبات الأخري مثل المساحة، فإنه يجب عمل اختبار ريادي. هذا الاختبار الريادي يوفر المعلومات الدقيقة إلى المهندس المصمم التي تساعده في تصميم نظام الترشيح البيولوجي بالحجم الكامل للاستخدام. أهم المعايير الخاصة بعملية التشغيل تشمل الآتي:

١. المحتوي من الرطوبة:

إن استمرار أقصي محتوي من الرطوبة في مادة المرشح يعتبر أساسًا لكفاءة المرشح البيولوجي. لتقوم الكائنات الدقيقة بالأداء المؤثر فإنها تحتاج إلي الرطوبة. عند نفخ الغاز الخام غير المشبع خلال مادة المرشح فإنه يكون هناك تأثير التجفيف. هذا التأثير يمكن مقاومته بإضافة المعالجة المسبقة للترطيب ونافورات رش المياه التي تقوم بترطيب وبلل مادة المرشح مباشرة وبطريقة متقطعة. أفضل محتوي من الرطوبة يتوقف علي المادة المستخدمة ويتراوح من ٤٠ إلي ٦٠ % بالوزن.مع استمرار المحتوي من الرطوبة فإنه يساعد علي إطالة عمر مادة الترشيح. إذا كانت مادة الترشيح معرضة لدورات ما بين البلل والجفاف، فإنه تكون هناك إزالة غير جيدة للملوثات وتلف المرشح البيولوجي، بالإضافة، فإن زيادة الصرف للماء خلال طبقة المرشح قد تكون مرغوبة بهدف غسيل الأملاح غير العضوية المتراكمة والأحماض. كمية مياه الصرف الصغيرة هذه سوف تكون لها رقم هيدروجيني منخفض، ويجب معالجتها قبل صرفها للتخلص النهائي منها.

٢. درجة الحرارة:

نظم الترشيح البيولوجي تعمل بكفاءة عند درجة حرارة في المجال من ٣٠-٤٠°م وحيث أفضل درجة حرارة هي ٣٧°م.

٣. صدمات التحميل والتوقف:

المرشحات البيولوجية تقاوم بشدة صدمات التحميل، هذا يرجع إلي وفرة الأكسجين، مواد الغذاء، والتجمعات البكتيرية. مع تغير التركيزات، فإن قدرة الادمصاص للمرشح يمكنها تخزين الملوثات للتحلل البيولوجي لاحقاً، بذا توفير التدفق المنتظم من الملوثات للكائنات الحية الدقيقة. التحميل الكبير لمركب جديد مثل سلفيد الهيدروجين (H_2S) قد يقتل تجمعات كبيرة من الكائنات الدقيقة محدثاً ارباك في عمل المرشح.

نظم الترشيح البيولوجي يمكن إيقافها لمدة حتي ٢-٣ أسبوع بدون أى تأثيرات خطيرة علي المعالجة. هذه القدرة تعتمد علي نوع الكائنات الدقيقة. بعد فترة توقف كبيرة فإنه يلزم مجال تأقلم آخر للوصول إلي الكفاءة الكاملة.

التحكم في الرقم الهيدروجيني(pH):

الكائنات الحية الدقيقة المستخدمة في المرشحات البيولوجية تفضل مجال الرقم الهيدروجيني من ٧ إلي ٨. للتحكم في تغيرات الرقم الهيدروجيني الذى قد يحدث بسبب أكسدة الكبريت أو المركبات المحتوية علي النيتروجين فإنه تتم إضافة عامل درئ مثل لبن الجير.

معدل تدفق الغاز:

هذا العامل هو الذى يتحكم في الحجم الكلي لوحدة المرشح. الترشيح البيولوجي يكون أداؤه جيدًا عند معدلات تدفق منخفضة، عند معدلات تدفق عاليه فإن المساحة اللازمة للمعالجة المؤثرة يمكن أن تكون غير متاحة وخاصة في الأماكن الصناعية.

الخفض في الضغط واستهلاك الطاقة:

في نظام الترشيح البيولوجي الطاقة يتم استخدامها بالنافخ للتغلب علي الضغط العكسي، الاستخدام الآخر للطاقة هو المرطب ولكن بدرجة أقل. الخفض في الضغط التقليدي يتوقف علي المواد المستخدمة في الترشيح وبدلالة معدل التحميل السطحي. مع الوقت مادة الترشيح تندمج بسبب النمو البكتيري وترسيب المادة. هذا الدمج سوف يزيد من الفقد في الضغط واستهلاك الطاقة سوف يزداد لمقاومة الفقد الإضافي في الضغط، في الواقع مادة الترشيح يجب أن يتم تقليبها لتقليل هذا الدمج أو استبدالها.

الفصل الثالث والاربعون
العمليات البيولوجية لمعالجة مياه الصرف الصناعي



١. مقدمة:

مياه الصرف الصناعي المحتوية علي المركبات العضوية يتم معالجتها عادة بالعمليات البيولوجية ، إما كجزء من برنامج التدوير للمياه في المصنع أو كمعالجة نهائية، قبل الصرف علي محطة معالجة الصرف الصحي أو للصرف مباشرة إلي المسطح المائي الطبيعي. يمكن استخدام العمليات الهوائية أو اللاهوائية، طبقاً لخواص مياه الصرف ومستوي المعالجة المطلوب.

رغم عدم وجود خطوط ارشادية محددة نحو اختيار العملية، فإن العمليات الهوائية عموماً هي الأكثر مناسبة لمعالجة مياه الصرف المحتوية علي تركيز الأكسجين الكيماوي المطلوب (COD-Chemical Oxygen Dermand) أقل من ٣٠٠٠ ملجرام/في اللتر أو الأكسجين البيولوجي المطلوب (BOD-Biological Oxygen Dernand) بتركيزات أقل من حوالي ٢٠٠٠ ملجرام /لتر. العمليات اللاهوائية عموماً تكون مناسبة لمعالجة التركيزات الأعلا لمياه الصرف. في كثير من الحالات، تستخدم العمليات اللاهوائية للمعالجة المسبقة لمياه الصرف عالية التركيز إلي المستوي المناسب للمعالجة التالية بالعمليات الهوائية.

المعايير الرئيسية لتصميم وتشغيل عمليات المعالجة البيولوجية تشمل زمن الحجز للمواد الصلبة، معدل التحميل العضوي، نسبة الغذاء إلي الكائنات الحية الصغيرة (F/M). يعرف بزمن الحجز للمواد الصلبة بأنه نسبة الكتلة البيولوجية (Biomacs) في النظام (M) إلي معدل النمو لكائنات حية صغيرة جديدة (Rg) او زمن الحجز للمواد الصلبة (Solid Retention Time SRT)

$$SRT = M / Rg \quad days \qquad (1)$$

معدل تحميل المواد العضوية (OLR-Organic Loading Rate) يعرف بانه كتلة الأكسجين الحيوي (BOD) في اليوم لوحدة الحجم.

$$OLR = KgBOD / d.m^3 \qquad (2)$$

نسبة الغذاء إلي الكائنات الصغيرة تمثل كمية BOD المستخدمة في اليوم لوحدة الكتلة الحيوية في أحواض التفاعل.

$$F / M = \frac{KgBOD / d}{KgM} \qquad (3)$$

(Aerobic Processes)

٢. العمليات الهوائية:

أساسيات المعالجة الهوائية:

يوجد نوعين من العمليات الهوائية لمعالجة مياه الصرف الصناعي وهما نظام النمو العالق (Suspended Growth) أو الحمأة المنشطة (Activated Sludge).

ونظام الطبقة الثابتة (Fixed Film). في العمليات الهوائية يستخدم الهواء، أو الهـــواء الغني بالأكسجين لتوفير الأكسجين لمزرعة الكائنات الدقيقة العالقة في حوض التفاعل أو التي تكون ثابتة في مكانها علي مجال صلب الذى يكون موجودًا خلال حوض التفاعـــل. يوجد اثنين من التفاعلات البيولوجية الأساسية لعمل وأداء عمليات المعالجة الهوائية. وهما إزالة الكربون. وإزالة مواد الغـــذاء (Carbon Removal and Nutrient Removal). المـــواد الكربونية العضوية مثل الدهون- البروتينات – الكربوهيدريت، الأحمـــاض العـــضوية، الكحولات والمواد الاكثر تعقيداً يتم تحللها بواسطة الكائنات الحية الدقيقة لإنتـــاج ثـــاني أكسيد الكربون، الماء، مواد الخلية الصلبة زائدة (Excess Cell Solids) أو

(٤) مادة عضوية $\to O_2 \to CO_2 + H_2O +$ مواد الخلية الصلبة الزائدة + P,N.

الكمية الصافية من المواد العضوية التي تحولت إلي مواد الخلية الـــصلبة الزائـــدة تختلف خلال مختلف أنواع المواد العضوية ولكن عادة تتراوح من ٠,٣ إلـــي ٠,٤ كيلـــو جرام من المواد الصلبة المتطايرة العالقة VSS لكل كيلو جـــرام مـــن الحمـــل العـــضوي البيولجي BOD الذى يتحول والذى عادة يزال في شكل مخلفات الكتلـــة الحيويـــة (Waste Biomass). الزائد من المواد الغذائية- النيتروجين والفوسفور. عادة يتطلب معالجة تاليـــة لازالتهم ولمنع الآثار السلبية علي الكائنات المائية التي تعـــيش فـــي الميـــاه المـــستقبلة، النيتروجين في مياه الصرف الصناعي يوجد عادة في شكل نيتروجين الامونيـــا أو مـــادة عضوية والذى يتحلل بالماء (Hydrolyze) لإطلاق نيتروجين الأمونيـــا. يتحـــول أمونيـــا النيتروجين إلي النترات بعملية النترجة (Nitrification) طبقاً للتفاعل التالي.

(٥) خلية المواد الصلبة $+ H_2O + HNO_3 \to CO_2 + 2O_2 + NH_3$

هذا التفاعل يوفر الطاقة لكائنات النترجة لتنمو باستخدام ثـــاني أكـــسيد الكربـــون كمصدر للكربون لتخليق الخلية. إنتاج الزائد من المواد الصلبة البيولوجية بواسطة كائنات النترجة يتراوح من حوالي ٠,١ إلي ٠,٢ كجرام من المواد الصلبة المتطايرة لكل كيلـــو جرام من نيتروجين الأمونيا الذى تحول ($N-NH_3$ Converted). الظروف البيئية لتفـــاعلات النترجة تكون أكثر حرجاً عنه لنظم إزالة المواد العضوية. أفضل (pH) هو حول ٧,٥ إلي ٨ وأفضل درجة حرارة هي من ٣٠ إلي ٣٥°م ولكن بالمحافظة علي اســـتمرار تركيـــز الأكسجين المذاب حول ٣-٤ ملجرام / لتر، فإن النترجة يمكنها أن تستمر عند درجـــات حرارة منخفضة حتي ٥°م وعند مستويات (pH) ما بين ٧ إلي ٧,٥.

النترات الناتجة يمكن استعادتها بالازالة البيولوجية للنترجة(Biological Denitrification).

أو (٦) خلايا زائدة + $\rightarrow CO_2 + H_2O + N_2 +$ مادة عضوية +HNO_3

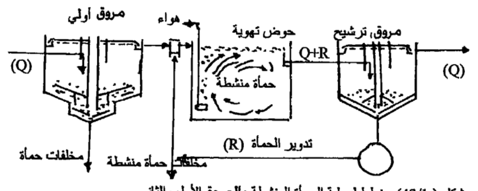
تفاعلات إزالة النترجة تنتج حوالي ٠,٢ إلي ٠,٣ جرام من المواد الصلبة العالقة المتطايرة (VSS) لكل جرام من N– الذى تم تحويله . أفضل رقم هدروجيني (pH) هو من ٦,٥–٧، وتركيز الأكسجين المذاب يجب أن يكون قريباً من الصفر.

لذلك، فإن يكون من الصلب الحصول علي النترجة وإزالة النترجة في نفس الوقت. ولكن العمليات الهوائية/اللاهوائية المشتركة يمكن استخدامها في إزالة النيتروجين بكفاءة. الفوسفور يزال بالوسائل البيولوجية أو الكيماوية أو بالجمع بينهما.

بدائل النظم الهوائية: Aerobic Systems Alternatives

١. أشكال عملية الحمأة المنشطة التقليدية:

النمو العالق أو نظم الحمأة المنشطة تتكون من بعض أنواع المعالجة المسبقة والتي يليها حوض التهوية والوحدة النهائية لفصل المواد الصلبة. شكل (٤٣/١) . المعالجة المسبقة تتم بغرض إزالة المواد الصلبة العالقة ذات الأحجام الكبيرة والتي يمكن أن تتداخل مع الظواهر الميكانيكية في معدة المعالجة البيولوجية أو لخفض الحمل العضوي المنقول إلي حوض التهوية. حوض التهوية يحتوي علي الكائنات الحية الدقيقة التي تقوم بتحلل المكونات العضوية في مياه الصرف. يستخدم المروق النهائي أو أى نوع آخر من تجهيزات فصل المواد الصلبة، مثل الطفو أو الأغشية لمنع الفقد في الكائنات الحية الدقيقة مع المنصرف (Effluent)، وجزء من الكائنات الدقيقة المزالة قد يعاد تدويره لزيادة زمن المكوث للمواد الصلبة (Solids) خلال المفاعل البيولوجي.

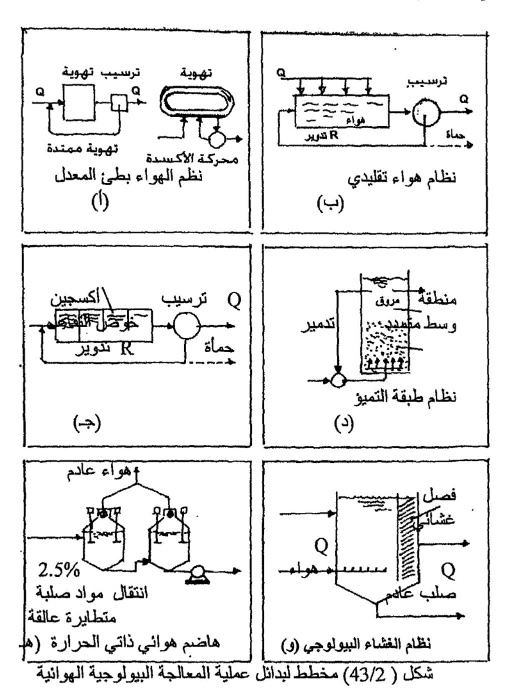


شكل (43/1) مخطط لعملية الحمأة المنشطة بالمروق الأول والثاني

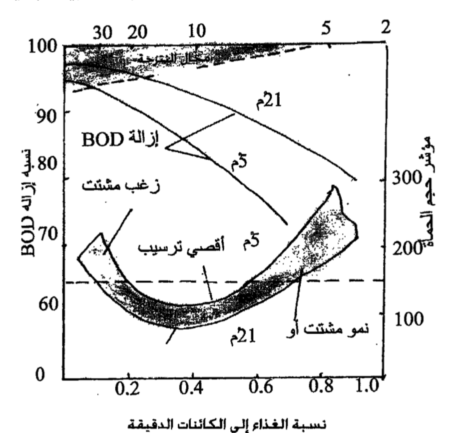
استخدام عدد من أشكال نظم الحمأة المنشطة لمعالجة المخلفات الصناعية، ومعظم تلك موضح في الشكل (٤٣/٢). إختيار الشكل لاستخدام معين يتطلب مراعاة عدة عوامل بما فيها متطلبات التشغيل للنظام، متطلبات الطاقة للتهوية، معالجة الحمأة والتخلص منها، والتكاليف الرأسمالية. العامل الرئيسي الحاسم والمحدد لنوع النظام وحجم لمفاعل هو

معدل التحميل العضوي وزمن المكوث الناتج للمواد الصلبة. الجدول (٤٣/١) يلخص تلك المعايير لمعظم أشكال العمليات.

تم استخدام العديد من أشكال العملية السابقة لمعالجة مياه الصرف الصناعي، مثل تلك الأشكال تشمل نظم الحمأة المنشطة ذات المرحلتين، والجمع بين نظم الطبقة الثابتة والنمو العالق. العلاقة بين تصميم النظام ومعايير التشغيل وأداء الإزالة للحمل العضوي تم تلخيصه في الشكل (٤٣/٣).



شكل (43/2) مخطط لبدائل عملية المعالجة البيولوجية الهوائية



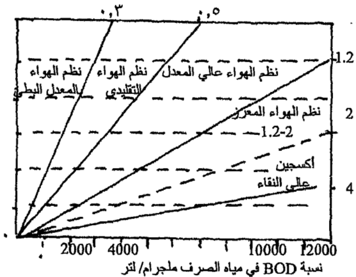
شكل(43/3) العلاقة بين معايير تصميم العملية الهوائية وكفاءة الإزالة للحمل العضوي BOD

كما هو موضح فإنه أفضل أداء يحدث عندما تكون العملية عند نسبة الغذاء إلي الكائنات الدقيقة (F/M) حول من ٠,٤ جرام BOD/جرام من المواد الصلبة المتطايرة. اليوم (0.4 BOD/gvss-d) وأزمنة المكوث للمواد الصلبة ١٠ أيام. العمل عند نسب أقل ما بين الغذاء والكائنات الدقيقة (F/M) أو زمن مكوث أطول يصاحبه نظم المعدل المنخفض، والذى يسمح باكبر كفاءة لإزالة BOD وتوفير الظروف المناسبة للنترجة (Nitrification) . مع زيادة نسبة (F/M) وانخفاض زمن المكوث للمواد الصلبة (SRT-Solids Retention Time)، فإن الكفاءة تقل، قابلية الترسيب للمواد الصلبة للسائل المخلوط تتلف، والنترجة تصبح ذات احتمال ضعيف. بينما العمل عند نسب (F/M) أعلا من (١) يكون ممكناً، مثل هذه الحالات نادراً ما تستخدم لأغراض التصميم عدا في حالة استخدام عملية المعالجة كمرحلة أولي لنظام متعدد المراحل أو للاستخدام للمعالجة المسبقة قبل الصرف إلي نظام الصرف الصحي.

زمن المكون العالي لايستخدم كمعيار تصميمي رئيسي لمياه الصرف الصناعي لأن حجم النظم لمعالجة مياه الصرف عالية التركيز يكون محكم الحمل. زمن المكث الهيدروليكي يكون عندئذ ناتج التصميم ويصبح.

(٧) زمن المكث الهيدروليكي $HRT = \frac{\text{BOD جرام/لتر}}{\text{OLR جرام/لتر}}$

العلاقة بين زمن المكث الهيدروليكي (HRT)، الحمل العضوي لمياه الصرف (BOD) ومعدل التحميل العضوي (OLR) موضح في الشكل (٤٣/٤)، لمعظم أشكال العمليات الهوائية.



شكل (43/4) العلاقة بين تركيز BOD في مياه الصرف وزمن المكوث المدد، لكي، ومعدل التحميل العضوي لبدائل عملية المعالجة

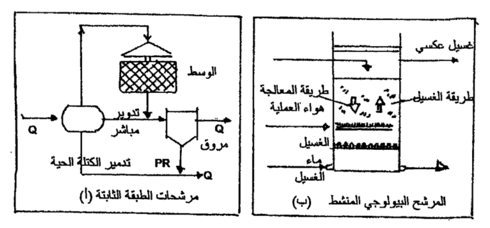
المحملة خلال حوض التهوية. هنا الوسط المثبت يوفر حامل لكتلة حيوية إضافية، بذا يسمح باستخدام أحمال حجمية أعلا وزمن مكوث للمواد الصلبة كافي لإعطاء الأداء الكافي للمعالجة المطلوبة، معظم تلك العمليات تم تسجيله والمعلومات التي نشرت عن التصميم وحدود الاستخدام قليلة جداً. أحد البدائل لعمليات النمو للطبقة الثانية/النمو العالق المختلطة هو إضافة الكربون المنشط إلي السائل المثبت. في هذه الحالة، الكربون يعمل علي امتصاص الكيماويات العضوية السامة وتوفير السطح الطبيعي لحمل النمو البيولوجي.

جدول (١/٤٣) موجز لمعايير التصميم والتشغيل للعمليات الهوائية لمعالجة مياه الصرف الصناعي

المعيار	نظم الهواء بالمعدل المنخفض	النظم الهوائية التقليدية	نظم المعدل العالي للهواء	نظم المعدل الهوائي العالي المعزز	أكسجين عالي النقاء	النظم المشتركة للنمو العالق والطبقة الثابتة	نظم الوسط المثبت
‏• معدل التحميل العضوي كجرام/م³/يوم	٠,١—٠,٣	٠,٣—٠,٦	٠,٦—١,٢	١,٢—٢	١,٢—٤	٠,٦—١,٥	٠,٥—١
‏• نسبة الغذاء إلي الكائنات الدقيقة KgBOD/KgVss	٠,٠٥—٠,٢	٠,٢—٠,٤	٠,٤—١,٥	١,٥—٥	٠,٢٥—١	٠,٢—٠,٥	N/A
زمن المكث للمواد الصلبة بالأيام SRT	٢٠—٣٠	٥—١٥	٢—٦	١—٤	٣—٨	٦—١٥	٥—١٠
المواد الصلبة المتطايرة للسائل المخلوط ملجرام/لتر (MLVSS)	١٠٠٠— ٣٠٠٠	١٠٠٠—٣٠٠٠	١٠٠٠— ٣٠٠٠	١٠٠٠—٣٠٠٠	٣٠٠٠—٩٠٠٠	٢٠٠٠—٥٠٠٠	٥٠٠٠— ١٠٠٠٠ (مقدر)
كفاءة الإزالة الكلية للحمل العضوي BOD	٧٥—٩٥	٨٥—٩٥	٧٠—٩٥	٦٠—٧٥	٨٥—٩٥	٧٥—٩٠	٨٠—٩٠
بدائل العملية	التهوية الممتدة أحواض الأكسدة برك التهوية	نظام التهوية التقليدي والتهوية علي مراحل التهوية بالتناقص التدريجي	برج عميق التثبيت بالالتصاق	نظام الحوض العميق المعالجة الهيدروليكية المسبقة	أحواض التفاعل علي التوالي	‏• المجال العالق طبقات التميؤ ‏• نظم الكربون النشط	الأبراج حيث الوسط من البلاستك أبراج الشعيرات

عمليات الطبقة المثبتة الخالصة: Pure Fixed Film Processes

عمليات الطبقة المثبتة الخالصة للاستخدام في معالجة مياه الصرف الصناعي- عموماً تأخذ شكل الأبراج المحتوية علي وسط بلا ثابت له مساحة سطحية حوالي ١٠٠ متر مربع/المتر المكعب شكل (٤٣/٥-أ) شكل (٤٣/٦).



شكل(43/5) مخطط لبدائل عملية المعالجة البيولوجية بالوسط الثابت



شكل(43/6) مخطط لأنواع مادة الوسط المستخدم في الوسط الثابت الهوائي واللاهوائي لعمليات المعالجة البيولجية

في هذه الحالة، يتم حقن مياه الصرف إلي أعلا البرج باستخدام الموزع الثابت أو الدوار والذي يسيل إلي أسفل فوق سطح الوسط. الكائنات الحية الدقيقة الملتصقة بالوسط تقوم بتحلل المكونات العضوية لمياه الصرف مع مرورها خلال البرج. معايير التصميم والشتغيل لهذه العمليات تم تلخيصها في الجدول (٤٣/١). ميزة عمليات الطبقة المثبتة هي سهولة التشغيل وقلة متطلبات الطاقة. السلبيات تشمل معدلات التحميل المنخفضة والأحجام الكبيرة للمفاعل، تجريد الكيماويات العضوية المتطايرة (Stripping)، وإطلاق روائح. التطوير الحديث في عمليات الطبقة المثبتة هو المرشح البيولوجي المنشط (Biologyical Activated Filter) التطوير الجديد هو بمرور مياه الصرف إلي اعلا أو إلي أسفل خلال وسط حبيبي شكل (٥-ب). تراكم الكائنات الحية الصغيرة في طبقة الوسط يوفر زمن المكوث للمادة الصلبة (SRT) الضروري للمعالجة. يتم غسيل الوسط من آن إلي آخر لإزالة الكتلة الحيوية الزائدة.

عملية النترجة- إزالة النترجة لإزالة النيتروجين:

Nitrification Denitrification Processes For Nitrogen Removal:

تستخدم العمليات الهوائية/اللاهوائية معاً عندما يكون المطلوب إزالة النيتـروجين تلك العمليات تتكون من مرحلتين أو أكثر من التفاعل كما هو موضح في الشكل (٧-أ).

مفاعلات طبقة التميؤ: (Fluidized Bed Reactors)

مفاعلات طبقة التميؤ تحوي نوع من العمليات الذى فيه يكون نمو الكتلة العضوية (Biomass) علي سطح الوسط الحبيبي، النموذجي من ٠,١ إلي ٠,٥ مليمتر للقطر، مثـل الرمال، الفحم المسحوق، الكربون المنشط الشكل (٢/د).

محتويات المفاعل تظل في حالة تميؤ بتدوير المنصرف بمعدلات كافية بحيـث أن تكون سرعة التدفق إلي أعلا خلال المفاعل تساوي سرعة الترسـيب لحبيبـات الوسـط الحامل والكتلة الحيوية الملتصقة. مفاعلات طبقة التميؤ يمكنها تراكم تركيزات عالية من الكتلة الحيوية وبذا تعمل عند معدلات تحميل عضوي عالي.

السلبيات الرئيسية هي التكلفة العالية للطاقة المصاحبة لاستمرار حـالات التميـؤ، معدل الانتقال العالي للأكسجين المطلوب وتعقيدات تجهيز توزع دخول مياه الصرف.

عمليات أخري للنمو العالق: Other Suspended Growth Processes

التطوير الحديث الواعد نحو معالجة مياه الصرف الصناعي عالية التركيز وصعوبة المعالجة والذى يتصمن الهضم الهوائي بالحرارة الذاتيـة , Autothermal ATAD-Aerobic (Digestion الشكل (٢/هـ)، والتحلل الحـراري والكيمـاوي قبـل المعالجـة الهوائيـة البيولوجية، عملية الأكسدة المتقدمة مثل الأشعة فوق البنفسجية، الاوزون، ثـاني أكـسيد الهيدروجين، أو مجموع تلك العمليات ، أستخدم كـذلك للمعالجـة المـسبقة للمخلفـات الصناعية قبل المعالجة البيولوجية. مثل هذه العمليات يمكن أن تكون مفيدة لتعزيز التحلل البيولوجي للمكونات العضوية السامة أو التي تقاوم التحلل البيولوجي.

بعض العمليات البيولوجية يتضمن استخدام مصفوفات الغشاء لفصل الكتلة الحيوية من التدفقات شكل (٢-و). ميزة شكل هذه العملية هي أن التركيزات العالية جـداً للكتلـة الحيوية يمكن الحصول عليها بحيث أن معدلات التحميل العضوي وأزمنة المكوث للمواد الصلبة تكون عالية . التحديات تشمل استمرار المعدل العالي لانتقال الأكـسجين وضـع تراكم العفن علي الغشاء.

العمليات المشتركة للطبقة الثابتة / النمو العالق:

Combined Fixed Film/Suspended Growth Processes:

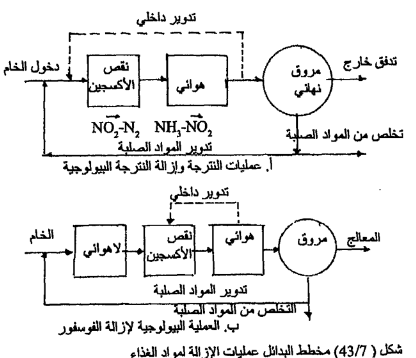
عدد من التطوير الحديث يشمل إضافة وسط مثبت (Fixed Media) إلي نظام الحمأة المنشطة. مثل هذا الوسط يشمل حبيبات بلاستيك صغيرة ذات أقطـار مـن ٦ إلـي ١٠ مليمتر أو عدة ألواح من البلاستيك المثبتة أو حبال الشعيرات معظم دلالة المعالجة تحدث

في المناطق الهوائية، حيث الملوثات العضوية يتم تحللها وتتم أكسدة النيتروجين خلال النترجة، السائل المخلوط الهوائي ذو التركيز العالي للنترات يتم تدويره خلال المنطقة ذات التركيز المنخفض من الأكسجين (Anoxic Zone) علي رأس الوحدة حيث النترات في تدفقات التدوير يتم إختزالها إلي النيتروجين الغاز كما هو موضح في المعادلة رقم (٦)، عدد من الأشكال المسجلة لعمليات النترجة/إزالة النترجة متاح حاليا.

الإزالة البيولوجية للفوسفور:

مجموعة وحيدة من البكتريا هي القادرة علي تراكم الفوسفور بكميات تزيد عن متطلبات الأيض (Metabolic) ، وبذا يمكن من إزالة هذه العنصر بالوسائل البيولوجية. هذا التفاعل يتم بتدوير الكتلة الحيوية في النظام خلال المنطقة اللاهوائية في المقطع الأول لوحدة المعالجة شكل (٧/ب) . المنطقة اللاهوائية هذه تعمل كذلك كحوض تخمر لكسر المواد العضوية القادمة إلي مواد وسيطة بسيطة.

أملاح الفوسفات تنطلق في المنطقة اللاهوائية وتستهلك في المنطقة الهوائية تحت التيار لتكوين كتلة بيولوجية غنية بالفوسفات. يتم عندئذ التخلص من الفوسفور مع الزائد من تدفقات المواد الصلبة. الأداء الناجح لعمليات إزالة الفوسفور البيولوجية تتطلب نسب BOD إلي الفوسفور تزيد عن ٢٠ إلي واحد مع إحكام وتدقيق النسبي لتتالي التفاعلات الهوائية /اللاهوائية. في بعض الحالات كميات صغيرة من أملاح الشبة أو الحديد يتم إضافتها إلي مدخل المروق النهائي لتعزيز الإزالة للفوسفور. عدد من البدائل متاح للإزالة البيولوجية للفوسفور.

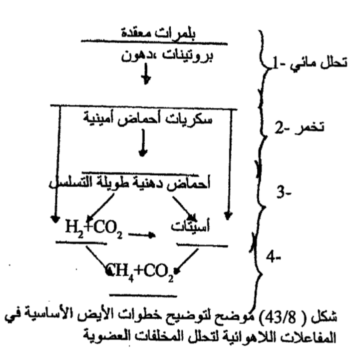


شكل (43/7) مخطط البدائل عمليات الإزالة لمواد الغذاء

٢. المعالجة اللاهوائية: Anaerobic Treatment

أساسيات المعالجة اللاهوائية:

الهضم اللاهوائي هو من التقنيات المعروفة لخفض الكتلة والحجم للحمأة من محطات المعالجة الهوائية ومعالجة مياه الصرف الصناعي. العمليات اللاهوائية تتضمن تحويل المادة العضوية في مياه الصرف إلي الميثان وثاني أكسيد الكربون خلال سلسلة من التفاعلات التي تشمل اتحاد تعايشي للكائنات الحية الدقيقة الاختيارية والمجبرة (Facultarive and Obligate) كما هو موضح في الشكل (٨) فإن مكونات المخلفات العضوية المعقدة، النشاء، الأحماض الدهنية ، البروتينات، الكحولات، الكيماويات العضوية المعقدة.. إلخ تتحول إلي أولاً خلال التحلل بالأنزيمات إلي مواد وسيطة مذابة ذات وزن جزيئ أقل مثل السكريات، الكحولات، الأحماض الأمينية. تلك المواد المذابة يتم تحويلها بعد ذلك خلال تفاعلات التخمر لتكوين الأحماض العضوية. الكائنات الحية الدقيقة (Acetogenic) هي التي تحول الأحماض العضوية ذات الوزن الجزيئ العالي إلي حامض الأسيتيك زائد الهيدروجين في الشكل الحر أو المتحد، الهيدروجين وحامض الأسيتيك هما المادة الأولي التي تتشكل منها مادة أخري (Primary Precursors) إلي المنتجات النهائية الميثان وثاني أكسيد الكربون. غاز الميثان هذا لديه الطاقة التي تمكن من تسخين الهاضم لتحسين كفاءة المعالجة أو لإنتاج الطاقة الكهربية . الميزه الرئيسية للمعالجة اللاهوائية هي الكمية الصغيرة من الكتلة الحيوية الزائدة التي تنتج خلال التحلل البيولوجي. الإنتاج النهائي يكون منخفضاً حتي ٢ كجرام من المواد الصلبة العالقة المتطايرة لكل كيلو جرام إزالة من الحمل العضوي ليس اقتصادياً.

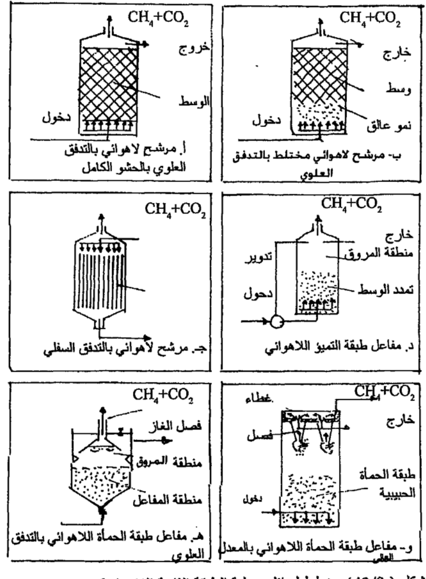


شكل (43/8) موضح لتوضيح خطوات الأيض الأساسية في المفاعلات اللاهوائية لتحلل المخلفات العضوية

بدائل عملية الطبقة الثابتة اللاهوائية:

Alternatives of Anaerabic Fixed Film Process

وتم تطوير مفاعلات الطبقة المثبتة في ١٩٦٨ حيث أصبحت تمثل التقنية المتقدمة التي استخدمت بكفاءة في معالجة العديد من المخلفات الصناعية. تم تطوير العديد من المتغيرات والتي شملت المرشحات اللاهوائية بالتدفق العلوي تامة التحشية (Full Packed) ، المرشحات اللاهوائية بالتدفق العلوي المهجنة (Hybid) المرشحات اللاهوائية بالتدفق السفلي، مفاعلات طبقة التميؤ ومفاعلات طبقة الحمأة بالتدفق العلوي شكل (٤٣/٩) تلك العمليات مناسبة جداً لمعالجة مياه الصرف الصناعي عالية التركيز وذات تركيز أكسجين كيماوي مطلوب COD يزيد عن ٣٠٠٠ ملجرام/لتر.



شكل (43/9) مخطط لبدائل عملية الطبقة الثانية اللاهوائية

مفاعلات الطبقة الثابتة هي اساساً عمليات إلتصاق حيث تمر المخلفات فوق او خلال كتلة من المواد الصلبة البيولوجية المحتواه خلال المفاعل، والتي تكون ملتصقة مع أسطح المجال في شكل طبقة بيولوجية رقيقة، محتجزه خلال مادة الوسط، أو عالقة ككتلة بيولوجية محببة أو في شكل زغبات خلال المفاعل الوسط أو تجهيز فصل الغاز–المادة الصلبة. المركبات العضوية المذابة التي تمر قريباً من تلك الكتلة البيولوجية تتسرب خلال أسطح المواد الصلبة الملتصقة أو المحببة، حيث تتحول تلك المركبات إلي مواد وسيطة ثم إلي منتجات نهائية وبالتحديد الميثان وثاني أكسيد الكربون شكل (٨). معايير التصميم والتشغيل لمفاعلات الطبقة المثبتة اللاهوائية المستخدمة في معالجة مياه الصرف الصناعي تم إيجازها في الجدول (٢/٤٣) .

جدول (٢/٤٣) موجز لمعايير التصميم والتشغيل للعمليات اللاهوائية لمعالجة مياه الصرف الصناعي

المعيار	مرشح لاهوائي تدفق علوي تام الحشو	مرشح لاهوائي تدفق علوي مولد	نظم الوسط الثابت من مجالين	مرشح لاهوائي بالتدفق السفلي	مفاعل طبقة الحمأة اللاهوائي تدفق علوي	مفاعل طبقة التميؤ اللاهوائية	مفاعلات الطبقة الثابتة الحرارية
* معدل التحميل العضوي كجرام COD/م٣/يوم	٤-٨	٨-١٢	٢-٦	٨-١٢	٨-١٢	١٢-١٦	٨-١٦
* نسبة F/M كجرام COD/كج من VSS	٠,٥-١	٠,٥-١	٠,٥-١	٠,٣-٠,٥	٠,٥-١	٠,٥-١	4-2
زمن المكوث بالأيام	٣٠-١٠٠	٥٠-٢٠٠	٨٠-٣٠٠	٢٠-٣٠	٢٠-٣٠	٣٠-٥٠	٢٠-٣٠
المواد الصلبة العالقة المتطايرة في السائل المخلوط	١٠٠٠٠-٣٠٠٠٠	١٠٠٠٠-٤٠٠٠٠	٣٠٠٠٠-٤٠٠٠٠	١٠٠٠٠-٢٠٠٠٠	٢٠٠٠٠-٣٠٠٠٠	٤٠٠٠٠-٧٠٠٠٠	٥٠٠٠-٢٠٠٠٠
إجمالي COD كفاءة الازالة٪	٨٠-٩٠	٨٥-٩٨	٨٥-٩٨	٧٠-٩٠	٨٥-٩٥	٨٠-٩٠	٨٥-٩٥

المرشحات اللاهوائية بالتدفق العلوي:

المرشحات اللاهوائية تتكون من أحواض مستديرة ومستطيلة لها وسط مثبت محتجز خلال المفاعل. الأحجام للمفاعلات تتراوح من ١٠٠ إلي ٢٠٠٠ متر مكعب ارتفاعات الوسط تتراوح ما بين العمق الكامل (المرشح اللاهوائي بالحشو الكلي شكل (٩-أ) إلي الوضع في ما يقرب من ٥٠% إلي ٧٠% من ارتفاع المفاعل (المرشح اللاهوائي المولد (Hybrid) شكل (٩-ب). الكتلة الحيوية في هذا المفاعل.

تحتجز في شكل طبقة حمأة حبيبية أو طبقة من زغب الحمأة في المستويات السفلي للمفاعل وملتصقة بالوسط في المستويات العليا. توزيع الكتلة الحيوية يختلف طبقاً للتصميم، نوع الوسط، وطريقة التشغيل.

المرشحات اللاهوائية بالتدفق السفلي:

استخدمت المرشحات اللاهوائية بالتدفق السفلي لمعالجة مياه الصرف الصناعي ذات تركيزات أكسجين كيماوي مطلوب (COD) من ١٥٠٠٠ إلي ٨٥٠٠٠ ملجرام/لتر شكل (٩-جـ). يتضمن شكل المفاعل ، أحواض أسطوانية تتراوح في الحجم من ٦٠٠ إلي ٤٠٠٠ متر مكعب. عموماً الوسط يملأ المفاعل باستثناء مناطق التوزيع الضحلة والتجميع. الكتلة الحيوية النشطة في مفاعلات التدفق السفلي يتم احتجازها غالباً وتحديداً كطبقة حيوية (Biofilm) ملتصقة بالوسط (Media). نسب التدوير العالية يتم استخدامها في مفاعلات التدفق السفلي لتعظيم الالتصاق بين مكونات المخلفات والكتلة الحيوية الملتصقة.

المفاعلات اللاهوائية لطبقة التميؤ:

Anaerobic Fluidized Bed Reactors

المفاعلات اللاهوائية بطبقة التميؤ تعتمد علي حجز تركيز عالي للكتلة الحيوية العالق مقابل سرعة تدفق كبيرة إلي أعلا بكل من وزن وسط الحبيبات والكتلة الحيوية الملتصقة شكل (٩-د). الوسط المستخدم يتراوح ما بين الدياتومي (Diatomaceous Earth) إلي الرمل ، حيث قطر الحبيبات يتراوح من ٠,١ إلي ٠,٥ مليمتر. ولكن القليل من هذه المفاعلات الذي يستخدم حالياً، يتم تدوير السائل المنصرف ليستخدم لتوفير سرعة التدفق العلوي اللازمة لتعليق وتمدد وسط الكتلة الحيوية بحيث أن صافي زمن المكوث الهيدروليكي قد يكون أقل من ساعة واحدة. عموماً مفاعلات طبقة التميؤ تكون ذات نسبة عالية بين كل من الارتفاع والقطر مقارنة بأشكال المفاعل اللاهوائي بالطبقة المثبته لتحسين التوزيع للتدفق الأفقي وخفض معدل التدوير.

مفاعلات طبقة الحمأة اللاهوائية بالتدفق العلوي:

Up Flow Anaerobic Sludge Blank Ket Reactors:

مفاعلات طبقة الحمأة بالتدفق العلوي اللاهوائية تحتجز المواد الصلبة البيولوجية في شكل حبيبات أو في شكل خلايا مدمجة من الحبيبات أو الزغبات التي تكون كبيرة

وكثيفة بما يكفي لترسب مقابل سرعة التدفق العلوي شكل (٩-هـ). لا يستخدم وسط الجسيمات لوزن الحبيبات، ولكن مواد الجسيمات الموجودة طبيعياً في سائل المخلفات الداخل يمكن أن يتم حجزها خلال الكتلة الحيوية، وبذا، مساعدة عملية الترويب والتحبيب. أشكال المفاعل يمكن أن تكون أسطوانية أو مستطيلة، يتراوح حجم المفاعل من ٣٠ إلي ٥٥٠٠ متر مكعب. التطوير الحديث تضمن تطوير نسبة الارتفاع إلي القطر شكل (٩-و). تلك النظم تصبح مفاعلات طبقة تميؤ بدون عامل وزن. نجاحها يتطلب حدوث تحبيب للكتلة الحيوية ونظام فصل عالي الكفاءة لكل من المواد الصلبة. السائل – الغاز.

مفاعلات المرحلتين: Two Stage Reactors

بعض الانشاءات تستخدم مفاعلات من نوع الطبقتين المثبتين (2Fixed – Film)، علي التوالي، حيث التحسن في كفاءة الإزالة للأكسجين الكيماوي المطلوب (COD) مقارنة بالمفاعلات ذات المرحلة الواحدةوالتي تعمل عند نفس زمن المكث الهيدروليكي ،ولكن في شكل دورى أى بالتغير العكسي من آن إلي آخر لكل من المفاعلات الدليل والتالي– منتجا انخفاضاً كبيراً في الانتاج الزائد من المواد الصلبة. أحد الانواع لمفاعلات المرحلتين يستخدم المرحلة الأولي كمفاعل تحلل (Hydrolysis) والثاني يصمم لتعظيم إنتاج الميثان.

علاقات الأداء: (performance Relationships)

لا يوجد نموذج شامل لتصميم أو استنتاج الأداء لأي نوع من المفاعل اللاهوائي بالطبقة المنبعثة، ولكن عدد من عوامل معينة أظهرت التأثير علي طاقة التحميل وكفاءة الإزالة للأكسجين الكيماوي (COD).

نوع المخلفات:

خصائص مياه الصرف تؤثر علي نجاح أو فشل عمليات معينة، عمليات الطبقة الثابتة يبدو أنها مناسبة جداً لمعالجة مكونات المخلفات ذات الانتاج المنخفض (Low yield) بينما المفاعلات اللاهوائية بالتدفق العلوي ذات طبقة الحمأة، تكون مناسبة جداً لمعالجة المخلفات ذات الإنتاج العالي للحبيبات (Granules). ولكن، مع الاختبار المناسب لمعدل التحميل العضوي وظروف التشغيل، فإن كل نظام يمكنه معالجة أي نوع من مياه المصرف ولكن لا يكون الأداء عند أقصي كفاءة في حالة عدم وجود الخبرة السابقة نحو معالجة مياه صرف معينة، فإنه يوصي بعمل اختبارات القابلية للمعالجة.

التغير في تركيز المخلفات المتدفقة أكثر من ٣٠٠٠ ملجرام COD/اللتر لم تحقق تأثير واضح علي كفاءة الإزالة للحمل الكيماوي (COD) لمرشحات التدفق العلوي اللاهوائية التي تعمل عند زمن مكوث هيدروليكي عالي (HRT) – مياه الصرف ذات تركيزات (COD) أقل من ١٥٠٠ ملجرام/لتر تمت معالجتها في مفاعلات لاهوائية بالطبقة الثابتة، ولكن تلك المفاعلات يجب أن تعمل عند معدلات تحميل منخفضة لتحقيق كفاءة إزالة للحمل الكيماوي (COD) بطريقة مرضية. أخيراً المواد الصلبة العالقة المنتشرة في تدفقات مياه الصرف لا تتسرب نحو الطبقات البيولوجية (Biofilms) خلال مفاعلات الطبقة

الثابتة وعموماً لا تحتجز في مادة ترابط الكتلة الحيوية (Biomass Matrix). لذلك، مثل تلك المواد الصلبة العالقة تمر مباشرة خلال المفاعلات مع القليل من المعالجة أو بدونها. مياه الصرف المحتوية علي كميات كبيرة من المواد الصلبة القابلة للترسيب قد تسبب تراكمًا زائدًا للمواد الصلبة في مفاعلات التدفق العلوي، وبذا، يلزم زيادة معدلات المخلفات التي يمكن أن تقلل من زمن المكث الاستاتيكي المؤثر (SRT). الظاهرة التي لوحظت مع المرشح اللاهوائي بالتدفق السفلي هي قدرته علي قبول مخلفات ذات تركيزات من المواد الصلبة مرتفعة حتي ٤% بدون علاقة نحو التراكم الزائد من المواد الصلبة.

نوع وخصائص الوسط: (Media Type and Characteristics)

الوسط في مفاعلات الطبقة الثابتة اللاهوائية تساعد في توفير التدفق المنتظم خلال المفاعل، وتحسين الالتصاق بين مكونات المخلفات والكتلة الحيوية الموجودة في المفاعل، وتسبب التراكم لكميات كبيرة من الكتلة الحيوية اللازمة لتوفير زمن مكث طويل اللازم لمعالجة المخلفات الصناعية المعقدة. الأوساط التجارية المتاحة للاستخدام في المرشحات اللاهوائية تشمل حلقات الحشو (Pall Rings)، أو ما شابه من وسط الملء، وسط مكون من مسطحات البلاستيك المتعرجة الشكل (٦).

القنوات في الوسط المموج يمكن أن تكون أنبوبية بما لا يسبب حدوث تدفق عرضي خلال ارتفاع الوسط، بما يمكن من حدوث التدفق المتقاطع عند نقط الاتصال خلال وصلات الوسط.

كمية الوسط المستخدمة في المرشحات التدفق العلوي المختلطة اللاهوائية تكون إلي حد ما فاعلة. نظرا لأن النمو علي أسطح الوسط يوفر إزالة جيدة للحمل الكيماوي (إزالة COD) ، ونظرا لأن الوسط يساعد في ترويب المواد الصلبة البيولوجية، فإنه توجد حدود نحو كيفية استخدام القليل من الوسط. العامل الحاسم هو النسبة بين الوسط إلي الارتفاع، والمفاعلات ذات ٧٠% أو اقل من الحجم المشغول بالوسط له فقد زائد في الكتلة الحيوية وخفض في الكفاءة.

الوسط المستخدم في المرشحات اللاهوائية بالتدفق العلوي بالكامل يكون بمتوسط ١٠٠ متر مربع/المتر المكعب(٣٠ قدم مربع/القدم المكعب) بصرف النظر عن نوع الوسط. يتم اكتساب تحسن في كفاءة الإزالة للحمل الكيماوي (COD) بنسبة تقل عن ٥% في حالة ما يزيد عن مضاعفة المساحة السطحية النوعية. لذلك ، فإنه يبدو أن التكاليف الإضافية للوسط عالي الكثافة لا يمكن تبريرها. كما أظهرت البيانات الريادية والتجريبية انخفاض الكفاءة للوسط الأنبوبي والمفكك مقارنة بالوسط المتقاطع.

انسداد الوسط كان من المشاكل للمرشحات اللاهوائية بالتدفق العلوي، ولذلك، استخدمت طرق غسيل ودفق المواد الصلبة من آن إلي آخر في حالة الوسط المفكك، لا توجد شواهد نحو الانسداد للوسط بالتدفق المتقاطع أو الأنبوبي حيث المساحة السطحية نوعية ٢٠٠ متر مربع/المتر المكعب.

زمن المكوث الهيدروليكي كعامل كفاءة:

Hydraulic Retention Time As Aperformance Factor:

يعتبر زمن المكوث للمواد الصلبة عامل رئيسي لتصميم كل عمليات الطبقة المتأينة، ولكن، فإنه من الصعب إحكام مخزون الكتلة الحيوية والتوزيع خلال مفاعلات الطبقة المثبتة، لذلك، يكون من الصعب الحصول علي البيان اللازم لحساب زمن المكوث للمواد الصلبة بأي درجة من الدقة. زمن المكوث الهيدروليكي أظهر أنه العامل الوحيد الهام ذو التأثير علي كفاءة المعالجة للمرشحات اللاهوائية بالتدفق العلوي، مع إزالة الحمل الكيماوي (COD) متغير بالنسبة لزمن المكوث الهيدروليكي طبقاً للمعادلة التالية:

$$Eff = 100(1 - HRT^{-m})$$

حيث: m= معامل يتراوح من ٠,٥ إلي ١ طبقاً للعملية التي تطبق فيها المعادلة .

Eff= المنصرف.

HRT= زمن المكث الهيدروليكي.

سرعة التدفق العلوي خلال مفاعلات التدفق العلوي بالطبقة المثبتة يعتبرعاملاً هامًا ذو علاقة بزمن المكث الهيدروليكي. سرعة التدفق العلوي يجب أن تكون دون النقطة التي يحدث عندها غسيل وخروج زائد للمواد الصلبة. أقصي سرعة تصميمية للتدفق العلوي للمرشح اللاهوائي ومفاعلات طبقة الحمأة اللاهوائية بالتدفق العلوي، بما فيه تدفق التدوير يكون في المجال النموذجي حوالي ٢ متر / الساعة، والذى يقابل صافي زمن المكث الهيدروليكي ٥ ساعات في المفاعل بطول ١٠ متر، ولكن أقصي سرعة تدفق عملية تكون بدلالة كثافة الكتلة الحيوية العالقة ودرجة التحبيب. يجب المحافظة علي سرعات التدفق العلوي لتكون منخفضة عند البداية لخفض غسيل المواد الصلبة وخروجها قبل تحبيب الكتلة الحيوية تماماً. ولكن هذا الوضع يتعارض مع الحاجة للمعدلات العالية للتدوير خلال البدء لخفض مشاكل أخري مع التحكم في الرقم الهيدروجيني (pH) وتوزيع مياه الصرف المتدفقة. سرعة التدفق العلوي يجب أن تكون في حدود ٠,٥ متر /الساعة خلال البدء. معدلات التدوير يمكن زيادتها بالتدريج مع نضج المفاعل، ولكن فقط للمعدل الذي يسبب زيادة الفقد للمواد الصلبة. معدلات التدوير قد تحتاج أن تكون أعلا كثيراً لمفاعلات طبقة التميؤ عند استخدام مجال حمل حبيبي عالي الكثافة عموماً، تدوير المنصرف يجب عدم استخدامه كطريقة أولي لتهدئة حالات المدخلات الانتقالية. بسبب الفاصل الطويل بين اكتشاف التغير في خواص تدفقات الصرف ورد الفعل للمفاعل. عند وجود تغيرات كبيرة في التدفقات الداخلة والتحميل أو عند توقع وجود سمية، فإنه يبدو أن التسوية علي رأس المرشحات تكون من الوسائل المستقلة لحماية المفاعل.

التحميل العضوي : Organic Loading

تصميم معدلات التحميل العضوي بالحجم الكامل (To Full Scale) لمفاعلات الطبقة الثابتة اللاهوائية كان أقل من ١٦ كجرام/المتر المكعب -اليوم، ومعدلات التحميل المستخدمة لم تزد عن ١٢ كجرام/متر مكعب-اليوم. ولكن، معدلات التحميل التي تقترب من ٢٠ كجرام/المتر المكعب-اليوم. يمكن قبولها لفترات ذروة قصيرة، مفاعلات طبقة التميؤ (Fluidized Bed) عملت عند معدلات تحميل أعلا عن المرشحات اللاهوائية أو مفاعلات التدفق العلوي اللاهوائية بطبقة الحمأة ذلك بسبب قدرتها علي حجز تركيزات عالية من الكتلة الحيوية والتي بعدها يكون حجم مفاعلات الطبقة الثابتة الهوائية تصبح محدودة بالنسبة للتحميل والتي دونها يكون التصميم محدودًا هيدروليكيا. تلك الحدود، تتراوح عموماً من ٩٠٠٠ إلي ١٢٠٠٠ ملجرام حمل كيماوي (COD)/ اللتر، وقد تكون مختلفة لبدائل كل عملية.

التسوية: (Equalization)

إنه من المعروف جيداً أن المفاعلات الهوائية بالطبقة الثابتة يمكنها قبول التغيرات في تدفقات المخلفات والأحمال مع بعض الخفض في كفاءة المعالجة ولكن بدون اضطراب، والوقت اللازم للاستعداد يزداد مع زيادة المقدار ومدة التغير في التدفق والحمل يزداد. لذلك فإن التسوية تستخدم في معظم المفاعلات اللاهوائية بالتحميل الكامل. وذلك لمواءمة وترقيق التدفقات الداخلة والتغيرات في التحميل، بينما كمية التسوية المناسبة تكون متصلة بالتغيرات في تدفقات وتركيز المخلفات، الأحجام عن التسوية إلي حجم المفاعلات اللاهوائية تكون مثالية. في بعض النظم، يستخدم حوضين للتسوية علي التوالي، حيث الحوض الأول يستخدم لضبط وخفض التحميل والثاني يستخدم لتوفير المعدل المنتظم اليومي للتدفق، وكذلك استمرار التدفق للمفاعلات خلال نهايات الأسبوع وفترات التدفق القصيرة.

نظام التوزيع للتدفق وأنابيب سحب الحمأة:

Influent Distribution system and Sludge Withdrawal Piping:

العامل الرئيسي في تصميم مفاعلات الطبقة الثابتة بالتحميل الكامل هو التوزيع الجيد لتدفقات مياه الصرف وما يصاحبها من تدوير الصرف. وضع فتحات التوزيع يجب أن يراعي فيها الحدود الهيدروليكية للمواسير وقطر الفتحات. عموماً فتحات التوزيع للمرشحات اللاهوئاية بالتدفق العلوي والمفاعلات اللاهوائية بالتدفق العلوي بطبقة الحمأة يتم وضعها بفواصل لا تزيد عن واحد متر هذا الفاصل يتطلب قطر فتحة حوالي ١٨ مليمتر للمحافظة علي سرعة الخروج عند حوالي واحد متر في الثانية. الفتحات الأصغر

تكون معرضة لزيادة الانسداد والفتحات الأكبر تحتاج إلي فواصل أكبر والذى ينتج عنه ضعف التوزيع.

بسبب صغر قطر مدخل مواسير التوزيع والفتحات في مفاعلات التدفق العلوي، فإنه عادة يلزم توفير مجمع علوي منفصل (Separate Header) لسحب الحمأة. هذا المجمع العلوي يكون حجمه بما يمكن الإزالة للحمأة بمعدل عالي.

الفاصل النموذجي لنقط الجمع هو حوالي ٣ متر، حجم مواسير إزالة الحمأة يجب أن يراعي إجمالي إنتاج المواد الصلبة ومعدل صرف الكتلة الحيوية.

إنتاجية المواد الصلبة البيولوجية ومخلفات الحمأة:

Biological Solids Yield and Sludge Wasting:

الأداء الناجح للمفاعلات اللاهوائية بالطبقة الثابتة يتطلب التراكم للمواد الصلبة النشطة البيولوجية بتركيزات كافية لتوفير الكفاءة / الجيدة للمعالجة ومقاومة صدمات الأحمال، زيادة زمن المكث للمواد الصلبة (SRT) يسمح كذلك بأقصي تحلل للمواد الصلبة وأدني إنتاج للحمأة. إنتاجية المواد الصلبة التي تم قياسها من المرشحات اللاهوائية علي المستوي المعملي، تراوحت ما بين ٠,٠٢ إلي ٠,١٢ كجرام من المواد الصلبة المتطايرة العالقة (VSS) لكل كجرام من الحمل الكيماوي (COD) مزال مع صافي تراكمات يتراوح ما بين ٠,٠١ إلي ٠,٠٤ علي التوالي. التخلص من الحمأة من آن إلي آخر لاستمرار مستوي المواد الصلبة الثابتة وعموماً التحبيب للكتلة الحيوية يصاحبه انخفاض زمن المكث للمواد الصلبة ولذلك إنتاجية أعلا للكتلة الحيوية مقارنة بما يمكن أن يتم الحصول عليه مع البدائل التي تعمل عند زمن مكوث أطول للمواد الصلبة عموماً لا يتم التخلص من المواد الصلبة من مرشحات التدفق العلوي بالطبقة الثابتة حتي امتداد طبقة الحمأة إلي الوسط الزيادة الكبيرة لتركيزات المواد الصلبة العالقة في الصرف في بعض الحالات قد لا يحدث تحبيب وأن المواد الصلبة يتم توزيعها بانتظام خلال طول المفاعل، صرف الحمأة في هذه الحالة يجب أن يبني علي عوامل محلية. باستثناء مفاعلات طبقة التميؤ ، فإن تركيز المواد الصلبة العالقة في منطقةالحمأة لمفاعلات التدفق العلوي يجب ألا تزيد عن حوالي ٧% بالوزن، وإلا ، فإن كتلة المواد الصلبة قد لا تتدفق، بما يسبب وجود أخاديد وقنوات (Channeling) للمخلفات وضعف الإزالة عند التخلص من الحمأة.

درجة الحرارة:

معظم أشكال المفاعلات اللاهوائية بالطبقة الثابتة عملت بكفاءة جيدة عند درجة حرارة من ٢٥-٣٩°م . المخلفات المعقدة التي تتطلب التحلل البيولوجي الأولي يجب أن تعالج عند درجة حرارة ٢٥°م (الشكل ٨)..

بخلاف ذلك فإن التحلل يمكن أن يكون المحدد للمعدل في كل التفاعل، لقد أثبتت الخبرة المعملية والريادية أن التغيرات القصيرة في درجة الحرارة قد تسبب تغيرات كبيرة في كفاءة الإزالة للحمل الكيماوي (COD) مقارنة بما يمكن أن يحدث عند العمل علي درجتين من درجات الحرارة مختلفتين وثابتتين.العمل عند درجات حرارة من ٥٠-٦٠°م يكون ممكناً ولكن عموما لايتم تبريره إلا في حالة درجة حرارة المخلفات تكون مسبقاً عند ٥٠°م.خلاف ذلك فإن الطاقة اللازمة لرفع درجة الحرارة قد تكون أكبر من قيمة الميثان الذى يتم الحصول عليه.

إنتاج الغاز والقياس: Gas Production and Measurement

غاز الميثان يتم إنتاجه من المخلفات العضوية بكميات من ٣٠٠ لتر / كجرام من (COD) المزال عند ٣٧°م (390 L/Kg COD). نسبة الميثان في تدفقات الغاز المنتج تتراوح ما بين ٦٠ إلي ٩٥ % طبقاً لمكونات المخلفات وقلوية مياه الصرف الخام. إضافي القلوية في شكل الأمونيا أو الصودا الكاوية (لا يتم إستخدام الجير المطفي لضبط الرقم الهيدروجيني في المفاعلات اللاهوائية) التي تسبب زيادة في نسبة الميثان لأن ثاني أكسيد الكربون سوف يظل عالقاً في المحلول في شكل البيكربونات . مواسير صرف الغاز يتم تجهيزها بمصايد للرطوبة واللهب، وكذلك يتم توفير أجهزة القياس للمساعدة في تقدير كفاءة المفاعل، إستخدام مواد تكسير الرغاوي (Foam Breakers) يوصي به لمنع حدوث الانسداد في خطوط الغاز وأجهزة القياس.

الفائدة من استخدام مفاعل الغاز لتوليد الطاقة يكون طبقاً للموقع. أجهزة النظافة والقياس والحجز والحرق وتكاليف التشغيل تزيد عن قيمة الغاز خاصة في الوحدات الصغيرة. كذلك، الغاز المنتج من المخلفات ذات التركيز المنخفض عادة تكون غيركافية لتسخين المخلفات بما يكفي . فمثلاً الغاز المنتج من وحدة تزيل ٦٠٠ ملجرام/لتر من الحمل الكيماوي COD سيكون كافياً لتسخين تدفق المخلفات بمقدار ١٠°م فقط.

المـــــراجع

References

1. R. Anderson and M. Greenberg" Hazardous Waste Facility Siting" . J. Amer Planning Assoc, 48:204-218 (1982).
2. National Research Council Report, 1997.
3. US.EpA, Listing Of Waste Oil As A Hazardous Waste Pursuant To Section (8)(2). Washington, D.C. 1981.
4. Environmental Canada, Destruction Technology For Polychlorinated Biphenyls, Report EPS3-EC-83-1.
5. U.S. Couneel For Energy Awareness, What Doyon know about low-level Radio Active Wastes, Washington, D.C. P.p.6-7.
6. Office of Waste Reduction Case Studies, North Carolina Department of Environment, Health and National Resources(1995).
7. U.S. EPA, Process Design Manual for Carbon Adsorbtion EPA 625/1-71-002a,1973.
8. J.B. berkowitz et al., Unit Operation for Treatment of Hazardous Wastes, Arthur D. LiHle, Inc, Cambridge 1978.
9. J.K. Easton " Electrolytic Decomposition of Concentrated Cyanide Plating Wastes. J. Water Poll, Control 1967p.1621.
10. A. Bolto And L. PawLowski, Waste water treatment by Ion Exchange E,F,H, Spon, New York 1987.
11. L.E. Applegate " Membrane Separation Processes" Chemical Engineering", 91, June 11,1984.
12. W.P. Balletal "Mass Transfer Of volatile Organic Compounds In Backed Tower Aeration" J. Water Pollution Control Fed 56,2) Februery 1984.
13. A.B. Mutzenberg"Agitated Thin Film Evaporators: Part1: Thin Film Technology, Chemical Engineering, MC Graw H(1). New York Sep13, 1985.
14. Chem. Eng. Equip BuyersGuide to Chem. Eng 93(15) Augustm 4,1986.
15. K.W. Brown and D.C. Anderson. The case of Above Ground Land Fills, Pollut Eng. 15(11)1983.

الفهـــــرس

Contents

الباب الرابع
المعالجة الطبيعية والكيميائية

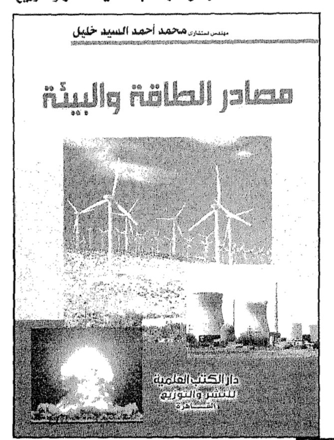
الباب الخامس
العمليات الحرارية

الباب السادس

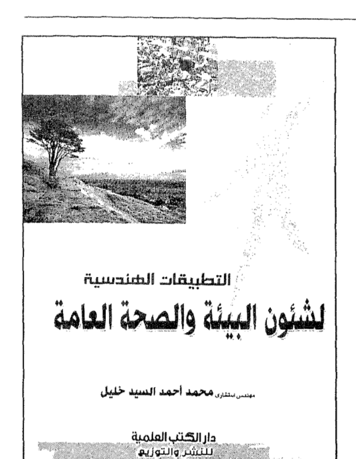
الردم الأرضي لاحتواء المخلفات الخطرة والتخلص منها

الباب السابع

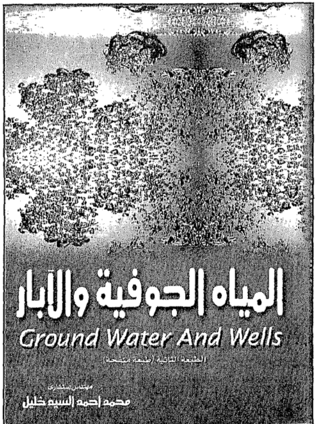
تقنيات الإصلاح

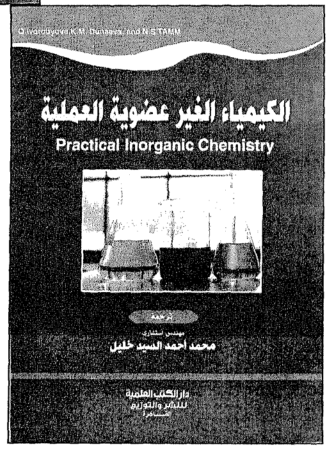

مهندس استشاري محمد أحمد السيد خليل
مصادر الطاقة والبيئة
دار الكتب العلمية
للنشر والتوزيع
القاهرة

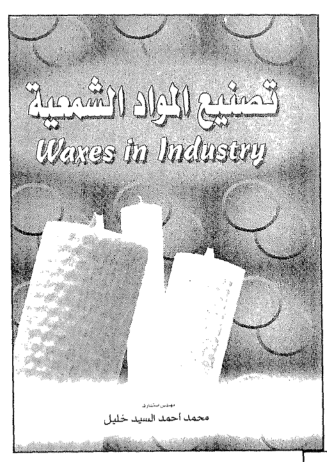

المؤلف
M.B.Gohil
Sher wood C.Reed
النظم الطبيعية
لإدارة المخلفات ومعالجتها
ترجمة
دار الكتب العلمية
للنشر والتوزيع
القاهرة

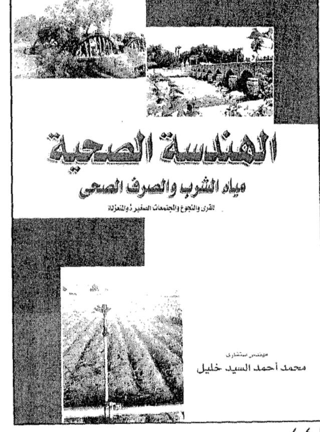

التطبيقات الهندسية
لشئون البيئة والصحة العامة
مهندس استشارى محمد أحمد السيد خليل
دار الكتب العلمية
للنشر والتوزيع
القاهرة


التحاليل المعملية
للمياه ومعالجتها
مهندس استشارى
محمد أحمد السيد خليل
دار الكتب العلمية
للنشر والتوزيع
القاهرة


المياه الجوفية والآبار
Ground Water And Wells
مهندس استشاري
محمد احمد السيد خليل


الكيمياء الغير عضوية العملية
Practical Inorganic Chemistry
ترجمة
مهندس استشاري
محمد احمد السيد خليل
دار الكتب العلمية
للنشر والتوزيع
القاهرة


تصنيع المواد الشمعية
Waxes in Industry
محمد أحمد السيد خليل


الهندسة الصحية
مياه الشرب والصرف الصحى
القرى والنجوع والمجتمعات الصغيرة والمنعزلة
محمد أحمد السيد خليل

دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع
٥٠ شارع الشيخ ريحان - عابدين - القاهرة
☎ ٢٧٩٥٤٢٢٩
www.sbh-egypt.com
e-mail : sbh@link.net
Scientific Book House

هذا الكتاب

المخلفات الخطرة تشمل العديد من المواد نتيجة الأنشطة الصناعية والمعملية والتي تتمثل خطورتها في كونها إما أنها قابلة للاشتعال أو مسرطنة أو سامة أو قابلة للانفجار أو ذات نشاط إشعاعي أو عدوانية لكونها عالية الحموضة أو القلوية أو ناقلة للعدوى. .. إلخ مثل تلك المخلفات تشكل تهديدًا لصحة الإنسان وللبيئة. ولقد كان هذا الدافع لاعداد هذا المرجع لتناول الطرق الطبيعية والكيميائية والحرارية والبيولوجية لمعالجة تلك المخلفات وكذلك طرق التخلص النهائي منها. وقد تم إعداد هذا المرجع في سبعة أبواب متضمنة ٤٣ فصلاً . حيث شمل الباب الأول تعريف بالمخلفات الخطرة وتأثيراتها الصحية والباب الثاني تناول مخلفات خطرة خاصة والثالث تطرق إلي عمليات الإستعادة للمخلفات الخطرة أما الباب الرابع فقد خصص للمعالجة الطبيعية والكيميائية والباب الخامس تناول العمليات الحرارية أما كلا من الباب السادس والباب السابع فقد خصصا لعمليات الردم الأرضي لاحتواء والتخلص من المخلفات الخطره وكذلك تقنيات الاصلاح.

ويستفاد بهذا المرجع في حل المشكلات المختلفة المتعلقة بالمخلفات الـ[illegible] طبقاً لنوعيتها والطريقة المناسبة للمعالجة والتخلص الآمن. وذلك للعاملين في [illegible] البيئة والصناعة والمنشآت العلمية والبحثية والطبية والاشعاعية.




ISBN 978-977-287-954-5
9 789772 879545

دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع
٥٠ شارع الشيخ ريحان - عابدين- القاهرة
☎ ٢٧٩٥٤٢٢٩
www.sbhegypt.org
e-mail:sbh@link.net